

Série A N° 3409

N° d'ordre

4281

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alfred LECOCQ

PREMIÈRE THÈSE

Détermination expérimentale des équations d'état
de l'argon jusqu'à 1000° C et 1000 kg - cm²

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 Décembre 1959 devant la Commission d'examen

MM. RIBAUD

Président

MORAUD

MICHEL

}

Examineurs

VODAR

Invité

Série A N° 3409

N° d'ordre

4281

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alfred LECOCQ

PREMIÈRE THÈSE

Détermination expérimentale des équations d'état
de l'argon jusqu'à 1000° C et 1000 kg - cm²

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 Décembre 1959 devant la Commission d'examen

MM. RIBAUD

MORAUD

MICHEL

VODAR

Président

} *Examineurs*

Invité

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

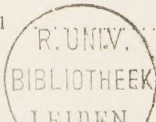
Doyen J. PERES

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JOST	T	Physiologie comparée.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.	MALAVARD	T	Aviation.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	NORMANT	T	Synthèse organique.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	BENARD	T	Chimie minérale.
PLANTEFOL	T	Botanique.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
PREVOST	T	Chimie organique.	GELOSO	T	Chimie (S. P. C. N.).
BOULIGAND	T	Applications de l'analyse à la Géométrie.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
WYART	T	Minéralogie.	MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CHADEFAUD	T	Botanique.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTRIAU	T	Physique (M. P. C.).
MONNIER	T	Physiologie générale.	Mlle LE BRETON	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	LELONG	T	Mathématiques générales.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	FRANCON	T	Physique (S.P.C.N.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
CHRETIEN	T	Chimie minérale.	PISOT	T	Technique mathématique de la Physique.
P. DRACH	T	Zoologie.	ROCH (E.)	T	Géologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
RIVIERE	T	Géologie (S. P. C. N.) (Orsay).	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	RIZET	T	Génétique.
LUCAS	T	Recherches physiques.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	Mme TONNELAT	T	Relativité.
ARNULF	T	Optique appliquée.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	AIGRAIN	T	Electrotechnique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
DANJON	T	Astronomie.	M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies.
LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.	Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
PETIT	T	Biologie maritime.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
GALLIEN	T	Embryologie.	LEDERER	T	Chimie biologique.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	Mme DUBREIL	T	Mathématiques.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	Mme LE LONG	T	Mathématiques (E. N. S.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	COTTE	T	Physique (Orsay).
L'HERITIER	T	Génétique.	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
GRIVET	T	Radioélectricité.	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
PONCIN	T	Mécanique générale.	MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	OLMER	T	Energétique générale.
QUELET	T	Chimie organique.	ROUAULT	T	Physique générale.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	BROSSEL	T	Physique atomique.
JUNG	T	Pétrographie.	BUSER	T	Physiologie comparée.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	CAMUS	T	Biologie végétale (3 ^e cycle).
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	CASTAING	T	Physique générale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	NOIROT	T	Evolution des êtres organisés.
PRUVOST	T	Géologie.	PANNETIER	T	Chimie (S.P.C.N.).
AMIEL	T	Chimie générale.	POSSOMPES	T	Biologie animale (P.C.B.).
HOCART	T	Minéralogie.	PULLMANN	T	Chimie théorique.
J. P. MATHIEU	T	Physique (Option) (Orsay).	TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radio-activité.
COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).	TONNELAT	T	Biologie physico-chimique
MAY	T	Zoologie (Orsay).	VILF	T	Econométrie
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.	WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.	DODE	T	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
GUINIER	T	Physique des solides.	FREYMANN	T	Physique générale.
			GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
			ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
			Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
			CHEVALLEY	T	Géométrie algéb. et théor. des groupes.
			ARNOULT	T	Electronique.
			CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.), (Orsay).
			DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
			DENY	T	Mathématiques (M.G.P.).
			GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
			LUCAS G.	T	Géologie.

Secrétaire Général

C. MONIER



A MA FEMME,

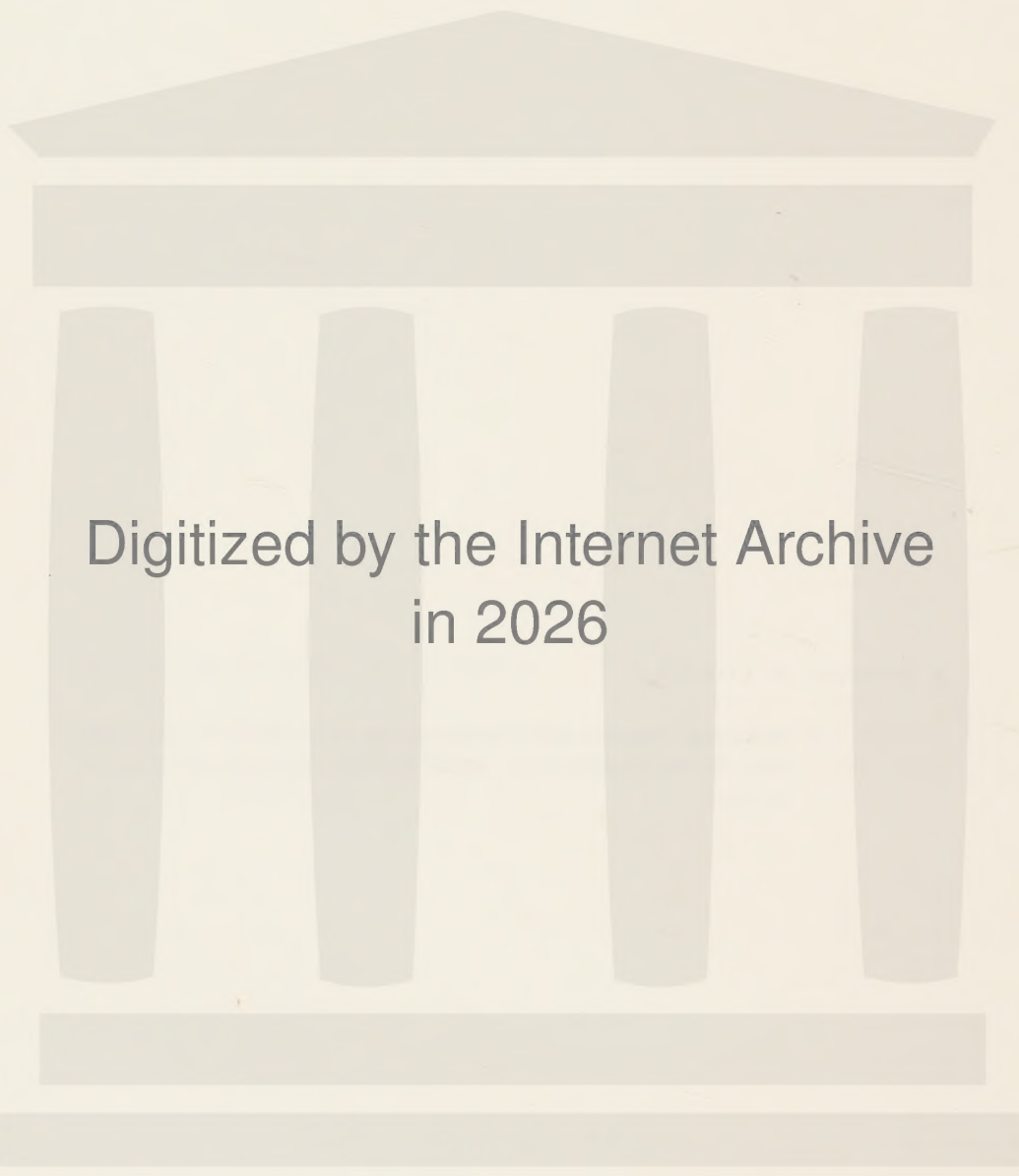
A MES PARENTS,

Au regretté Professeur E. DARMOIS,

mon parrain de recherches, qui m'a prodigué ses conseils
et ses encouragements, en témoignage de mon respectueux
souvenir,

A Monsieur B. VODAR,

directeur de recherches en hommage reconnaissant pour son
aide et ses conseils qui m'ont permis la réalisation de ce
travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547118_0027

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES ÉQUATIONS D'ÉTAT DE L'ARGON JUSQU'À 1000 °C ET 1000 kg/cm²

INTRODUCTION

Lorsque nous avons entrepris la détermination des équations d'état de l'argon, cette substance avait déjà fait l'objet de nombreuses recherches tant expérimentales que théoriques.

L'argon fut découvert par Lord Rayleigh en 1892, mais H. Cavendish en avait soupçonné l'existence dès 1785. Cependant, du point de vue des équations d'état, nous pouvons dire que les premiers résultats expérimentaux ont été obtenus à Leiden, par Kammerlingh-Onnes et Crommelin en 1910, au laboratoire des basses températures. Ces auteurs ont déterminé les isothermes de l'argon de + 20 °C à - 150 °C, allant ainsi au-dessous de la température critique. Les densités les plus élevées atteintes étaient de l'ordre de 330 amagats [1].

Aux environs de 1925, Otto, Holborn et Schultze, à Charlottenbourg, étendent le domaine des connaissances jusqu'à 400 °C pour des pressions limitées à 80 m de mercure [2].

Michels, Hub. Wijker et H. K. Wijker, à l'institut Van Der Waals, déterminent en 1949 les PVT de l'argon jusqu'à la pression considérable de 3 000 atm, tout en se maintenant dans la zone de température assez réduite, allant de 0° à 150 °C [3]. Les résultats de la fondation Van Der Waals prolongent donc, vers les grandes densités, ceux obtenus par Kammerlingh-Onnes.

En 1953, E. Whalley, Y. Lupien et W. G. Schneider [4] au National Research Council of Canada, utilisant la méthode originale de Burnett [5], ont

mesuré la compressibilité des gaz de 0 °C à 600 °C dans un intervalle de pression s'étendant de 10 à 80 atmosphères.

Récemment, Michels, J. M. Levelt et de Graaff ont repris les mesures de Kammerlingh-Onnes, sur la compressibilité de l'argon jusqu'à - 125 °C, pour des densités limites de 640 amagats, ce qui correspond à des pressions légèrement supérieures à 1 000 atm par cm² [6].

Il importe de remarquer que les expérimentateurs, dans la mesure où ils s'éloignent des températures moyennes facilement abordables, renoncent à travailler à des pressions importantes, l'augmentation de température réduisant rapidement la résistance mécanique des matériaux utilisés.

Sur le plan théorique, l'argon a fait l'objet d'études très poussées. La forme parfaitement sphérique de l'atome d'argon s'y prête particulièrement bien. La théorie cinétique des gaz est solidement établie depuis Maxwell et Boltzmann. Après avoir assimilé les molécules à des sphères rigides, les théoriciens en sont rapidement arrivés à admettre que la molécule était le centre de forces d'interaction attractives et répulsives. Différents types de potentiel ont été utilisés pour interpréter les mouvements des molécules. Pour l'argon, où il n'y a pas lieu de tenir compte d'orientation préférentielle, signalons les potentiels de Lennard-Jones et Buckingham qui correspondent assez correctement aux propriétés du gaz comprimé.

Des calculs purement théoriques, tels que ceux de Kuminune [7] sur les interactions à courte distance pour les atomes d'argon, ou ceux effectués par Mar-

genau [8] par exemple sur les perturbations de deuxième ordre dans le cas de l'argon, permettent de déterminer des potentiels théoriques. Ces résultats font toujours intervenir dans les calculs certains paramètres, tels que les constantes de forces. Celles-ci sont obtenues à partir de l'expérience. Le deuxième coefficient du viriel, par exemple, permet le calcul du diamètre moléculaire et du maximum de l'énergie d'interaction entre molécules. Les divers potentiels proposés pour représenter les forces intermoléculaires ne sont pas qualitativement tellement différents. Aussi n'est-il possible de se rendre compte de leur valeur intrinsèque, en tant que type de potentiel, qu'en examinant ce qu'ils permettent de calculer si on les utilise par exemple pour des propriétés physiques différentes, telles que la viscosité et les propriétés du cristal.

Dans le domaine propre des équations d'état, il est possible de faire ce genre de contrôle, car les constantes de forces obtenues pour accorder un potentiel à un coefficient du viriel donné, doivent être valables avec ce même potentiel, pour l'un quelconque des autres coefficients. Ceci met en évidence l'intérêt que présentent les mesures précises faites à haute pression, où de nombreux coefficients interviennent, et à haute température, puisque ces coefficients sont des fonctions de la température.

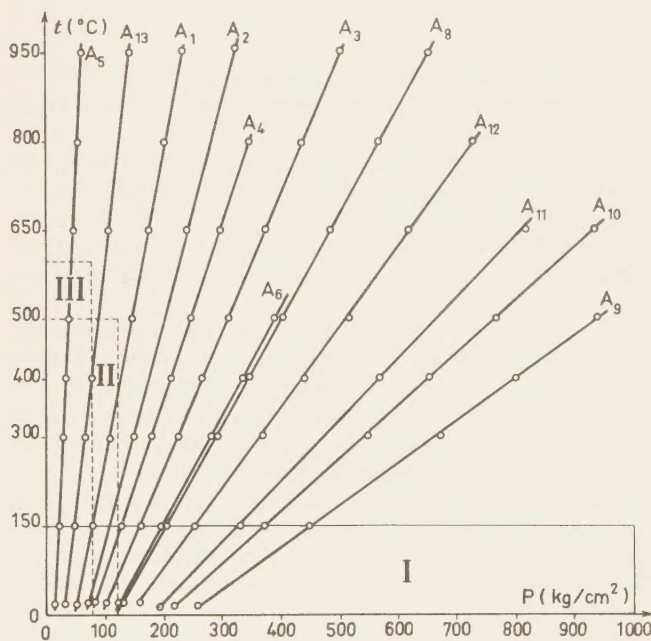


FIG. 1. — Courbes isochores de l'argon déterminées au Laboratoire des Hautes Pressions

- I. — Michels et al. Résultats jusqu'à 150° et 3 000 kg/cm².
- II. — Holborn et Schultze. Résultats jusqu'à 400° et 80 m de mercure.
- III. — Schneider et al. Résultats jusqu'à 600° et 80 kg/cm²

La figure 1 montre le domaine de nos mesures expérimentales et l'extension que nous avons donnée à l'ensemble des résultats expérimentaux connus.

I. — METHODE EXPERIMENTALE UTILISEE

La technique de mesure utilisée nous a permis, en collaboration avec J. Saurel, d'établir les PVT de l'azote. De nombreuses publications la concernant [9, 10], nous nous bornerons à en donner les lignes générales indispensables à la compréhension de l'ensemble.

Parmi les variables, pression, température et densité, qui déterminent l'équation d'état d'un corps, nous avons choisi, dans la méthode adoptée de fixer la densité. Dans ces conditions, nous mesurons la variation de pression en fonction de la température, ce qui nous donne des isochores en représentation graphique.

Description de l'appareil

Une masse de gaz, de densité déterminée, est enfermée dans un réservoir de quartz, appelé traditionnellement piézomètre, qui se compose d'une ampoule et d'un capillaire. La figure 2 montre une série de différents piézomètres utilisables.

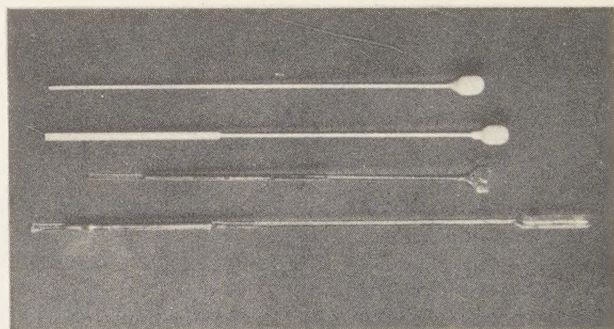


FIG. 2

L'extrémité inférieure du capillaire plonge dans une cuvette de verre, mobile verticalement, contenant du mercure (fig. 3). Le réservoir du piézomètre se trouve dans un four électrique et l'ensemble de l'appareil, piézomètre et four, est à l'intérieur d'une enceinte susceptible de résister à des pressions de plusieurs milliers d'atmosphères.

Cette méthode, dite à chauffage interne, permet d'éviter l'obstacle auquel se sont heurtés la plupart des expérimentateurs. Il est en effet très difficile d'obtenir des matériaux résistants à de fortes pressions dès que la température s'élève. L'appareillage que nous avons réalisé est tel que l'enceinte de pression ne chauffe pas. Les calculs et l'expérience montrent que la paroi interne de la bombe ne dépasse pas 50 °C pour une puissance de chauffe de 2 kW.

La cuvette contenant le mercure se trouve dans une partie froide de la bombe, en dehors de la zone de rayonnement du four. La pression dans la bombe

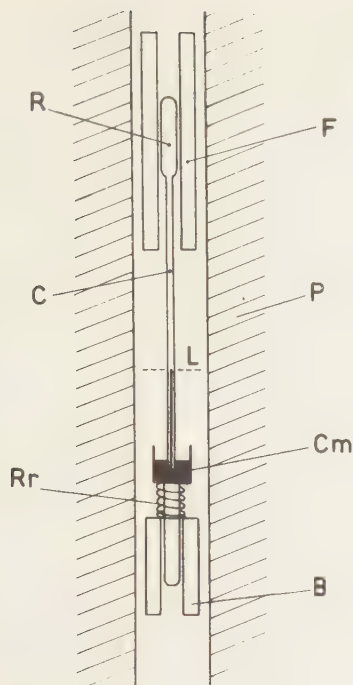


Fig. 3. — Schéma de l'appareillage interne.

B : bobine de succion. C : capillaire.
Cm : cuvette à mercure. R : réservoir.
F : four de chauffage. Rr : ressort de rappel.
L : niveau supérieur limite de la colonne de mercure.
P : paroi de l'enceinte haute pression.

permet de maintenir le mercure à un certain niveau L dans le capillaire du piézomètre. Ceci limite de façon définitive le volume imparti au gaz.

Technique de la manipulation

Le remplissage du piézomètre s'effectue de la façon suivante (fig. 3). La cuvette contenant le mercure est initialement abaissée par succion de la bobine électromagnétique B. Ceci libère l'extrémité inférieure du capillaire C. On procède à des lavages de la bombe et du piézomètre en faisant des remplissages à des pressions modérées avec le gaz à étudier.

Après quelques compressions et détentes successives, on peut estimer que la bombe et le réservoir ne contiennent plus d'air et que seul l'argon, par exemple, se trouve à l'intérieur de la bombe. A ce moment, le gaz est à nouveau introduit dans toute l'enceinte, jusqu'à une pression qui sera approximativement la pression de remplissage. La remontée de la cuvette de mercure obture ensuite la base du capillaire. Une surpression complémentaire amène le niveau du mercure à la position du repère L. La pression du gaz étudié s'exerce en L. Le volume du gaz est fixé par ce même point.

Le chauffage du four F, dès que nous commençons les mesures, provoque sur l'argon contenu dans le réservoir R un effet de température, qui se manifeste par une dilatation du gaz. Le manipulateur s'oppose à celle-ci par une augmentation de la pres-

sion qui s'exerce sur la surface libre du mercure de la cuvette.

Nous mesurons ainsi la température et la pression d'une masse de gaz de volume sensiblement constant. Pour des raisons de stabilité et de précision, il ne nous a pas été possible d'obtenir la variation continue de la pression en fonction de la température. Nous nous sommes efforcé d'obtenir des résultats aux températures suivantes : 25°, 150°, 300°, 400°, 500°, 650°, 800°, 950 °C.

Le renouvellement de toutes les opérations précédentes pour diverses densités de remplissage, nous donne la possibilité de tracer un réseau d'isochores comme celui représenté par la figure 1. A partir de ces courbes, il est aisé d'obtenir les équations d'état sous les différentes formes mathématiques classiques.

Problèmes techniques abordés

Nous avons convenu d'appeler « mesures de base », celles effectuées à 25°, pour la raison suivante : dans la méthode que nous utilisons, nous étudions le comportement physique d'une quantité de gaz (dont nous ne connaissons pas la masse) contenue dans un réservoir de silice fondue dont le volume est imparfaitement connu. Les mesures que nous faisons ne sont donc pas des mesures absolues; elles nécessitent la connaissance des propriétés physiques du gaz étudié, dans un domaine donné, si restreint soit-il. Dans le cas de l'argon, qui nous intéresse présentement, nous avons utilisé les résultats extrêmement précis de Michels, Wijker et Wijker donnés entre 0 et 150°. Le calcul nous a permis d'obtenir les densités de remplissage des différentes isochores tracées.

La détermination des équations d'état pose, dans le domaine de notre travail, des problèmes multiples que nous pouvons rattacher à chacune des variables qui précisément caractérisent les propriétés du gaz. Ce sont d'abord les difficultés de chauffage dont nous ne pouvons dissocier les questions de mesures des températures. Il y a ensuite le problème de la pression et de sa mesure. Pour terminer, nous traiterons de la détermination exacte de la densité du gaz pour les pressions et températures envisagées.

A. — CHAUFFAGE DU PIÉZOMÈTRE.

FOURS. MESURE DES TEMPÉRATURES

Le problème du chauffage est, dans la détermination des équations d'état, particulièrement difficile à résoudre. Il importe en effet d'obtenir des températures élevées, stables et aussi parfaitement connues que possible.

Lorsque l'on utilise des méthodes de chauffage externe, les solutions, sans être faciles à réaliser, sont cependant très abordables. La technique moderne permet, grâce à l'emploi de thermomètre à résistance, de thermostatier des enceintes au 1/100° de degré, et parfois mieux. En chauffage interne d'une part, il est impossible d'employer des thermostats impor-

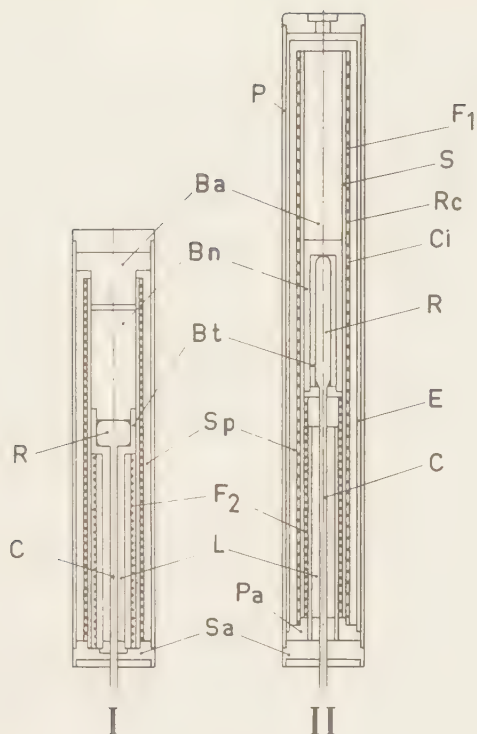


FIG. 4

- | | |
|--|---|
| Ba : bloc alumine. | Ci : isolant à base d'alumine. |
| Bt : bloc nickel support de thermocouples. | F ₁ : four principal. |
| C : capillaire du piézomètre. | L : laine de quartz. |
| E : écran de molybdène. | Pa : pièce d'alumine. |
| F ₂ : four secondaire. | Rc : résistance chauffante RNC. |
| P : paroi externe (acier inoxydable). | S : support en Al ₂ O ₃ . |
| R : réservoir du piézomètre. | Sa : support acier. |
| | Sp : silimanite (poudre). |

tants, et d'autre part, le four électrique utilisé se trouve dans un milieu de densité variable, ce qui modifie le régime des pertes calorifiques.

Réalisation

Nous avons placé le réservoir du piézomètre dans un four électrique vertical. Le courant électrique de chauffage est amené dans la bombe par l'intermédiaire de passages coniques, isolés du corps de l'appareil par des enveloppes d'araldite, résine synthétique éthoxyline [11]. Ce four électrique est alimenté par une tension stabilisée provenant d'un régulateur Philips de 2 kVA. La résistance chauffante est constituée par un fil en alliage nickel-chrome RNC Superimphy enroulé sur un tube d'oxyde réfractaire. Dans la plupart des cas, il s'agissait d'alumine frittée Degussa. Nous recouvrons le fil chauffant d'un ciment réfractaire à base d'alumine (AlM₂₉), ce qui permet d'isoler le four de son enveloppe extérieure métallique. Avec des résistances de cette nature, il est possible d'obtenir des fours d'environ 22 cm de long et de résistance constante, voisine de 20 ohms. Des tensions croissantes permettent d'atteindre des puis-

sances de l'ordre de 1 500 watts, compatibles avec les intensités que peuvent supporter les passages isolés coniques sans risque d'échauffement. Nous avons construit des fours en RNC de divers modèles pour obtenir des répartitions différentes des températures au niveau du réservoir du piézomètre. Seul, le four II, représenté sur la figure 4, nous a donné entière satisfaction.

Comme le montre cette figure, le piézomètre se trouve placé dans un bloc de nickel qui régularise la température au niveau du réservoir. Mais ceci serait insuffisant pour obtenir une égalité de température entre le haut et le bas de ce réservoir. En effet, la position verticale de la bombe et de l'ensemble de l'appareil est à l'origine de mouvements de convection, dont l'effet principal est un apport calorifique important vers la partie supérieure du réservoir. Ce phénomène, également mis en évidence par L. F. Veretchagine et I. A. Kalashnikov [12], est d'une intensité variable suivant la pression à laquelle on opère. Sous une pression de 1 000 atm, il peut y avoir des écarts de plus de 100° entre les extrémités du réservoir, distantes de 42 mm. C'est pourquoi nous avons adjoint sous le bloc de nickel, donc suivant l'axe du capillaire, un four d'appoint qui annihile tout au moins au niveau du réservoir, ces effets perturbateurs. Dans le cas des manipulations sur l'argon, nous sommes parvenus à une compensation totale des écarts entre les extrémités, avec un léger décalage de quelques dixièmes de degré dans la partie centrale du réservoir.

La figure 5, où sont représentées les puissances fournies par les deux fours en fonction de la pression pour l'isotherme 650°, montre quelle est la contrepartie du palliatif employé. Nous voyons très bien que le four secondaire, ou four d'appoint, en arrive, sous haute pression, à jouer un rôle auquel il n'était pas destiné. La puissance fournie n'est plus seulement une compensation. Du point de vue de l'uniformité de température, envisagée physiquement, cela n'est pas entièrement satisfaisant.

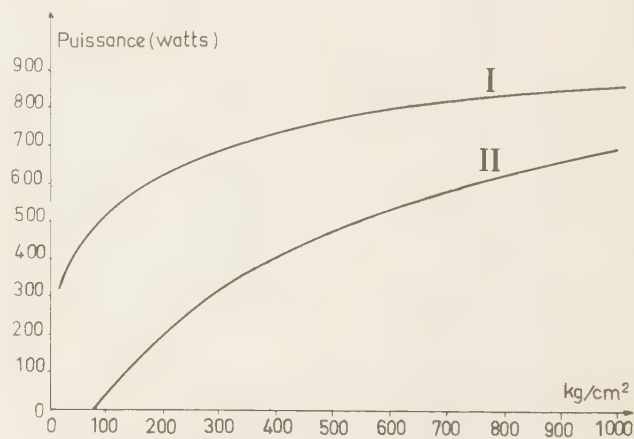


FIG. 5. — Puissance fournie par chaque four, à 650°.
I : four principal. II : four secondaire.

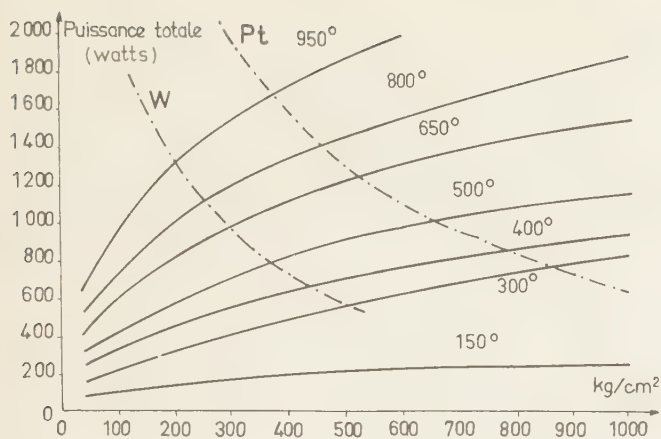


Fig. 6. — Puissance totale utilisée pour différents isothermes. (Les lignes discontinues donnent les limites supérieures accessibles avec des fours bobinés en platine et en tungstène de 1 mm² de section, pour une intensité maximum de 20 A.)

La figure 6 représente la puissance totale utilisée, pour différentes isothermes, en fonction de la pression. L'atmosphère du four est constituée d'azote « type R » fourni par la Société l'Air Liquide. Nous pouvons estimer que ces abaques sont valables pour notre appareillage, quel que soit le fil résistant utilisé, car les dimensions géométriques de l'ensemble ne varient pas.

Des essais ont été effectués avec des résistances en platine, tungstène et molybdène. Ces métaux permettent d'atteindre des températures beaucoup plus élevées. Les calculs et les expériences ont montré qu'il ne sera possible d'atteindre sous pression de très hautes températures qu'avec des intensités de l'ordre de 30 à 50 ampères, du fait des variations de résistance de ces métaux en fonction de la température. Une autre voie a également été ouverte dans la direction des matériaux conducteurs compacts. L'industrie fournit en effet des ensembles frittés de résistance variable. Nous avons expérimenté des tubes de carbure de silicium produits par la Société « Les Electrodes de la Savoie ». Cette substance permet d'atteindre aisément 1 450° et offre l'avantage de pouvoir servir de support à l'ensemble de mesure qui, dans ce cas, n'est pas le quartz, mais l'alumine.

Ce type d'appareil présente le même inconvénient que les fours en platine, molybdène ou tungstène, à savoir la nécessité de grandes intensités. Une solution intermédiaire pourrait être trouvée parmi les cermets qui sont des mélanges frittés d'oxyde et de métal. Par exemple, le chromal qui est un alliage fritté d'alumine et de chrome, possède une résistivité voisine de celle du carbone, à cause du réseau métallique qui se forme entre les grains d'alumine. Ces produits nouveaux très résistants au choc thermique et mécanique, usinables par étincelage, par surcroît inoxydables, seront utilisables à la fois comme réfractaire et comme éléments de chauffage [13]. Actuellement, nous ne pouvons admettre à l'intérieur de la bombe des intensités supérieures à 12 ampères.

Des modifications mécaniques importantes seraient nécessaires. Par conséquent, il n'a pas été possible d'utiliser ces métaux ou cermets, très conducteurs, sources de grandes puissances de chauffage. C'est ce qui a limité notre travail à 1 000 °C et 1 000 kg/cm².

Mesures de températures

Trois thermocouples en Pt, Pt-Rh 10 %, provenant de la Maison Caplain Saint-André, sont placés dans des rainures fraisées dans le bloc de nickel entourant le réservoir. Deux d'entre eux se trouvent à proximité des extrémités du réservoir, et le troisième en son milieu.

Les forces électromotrices de ces thermocouples sont mesurées avec un potentiomètre de la Maison Tinsley, du type Diesselhorst, permettant d'apprécier le dixième de microvolt jusqu'à 10⁴ μV.

Les renseignements fournis par les thermocouples permettent au manipulateur de régler les tensions de chauffage respectives des deux fours, jusqu'à ce que l'écart de température entre les deux extrémités du réservoir devienne nul.

Nous avons contrôlé au laboratoire les thermocouples utilisés, en les comparant avec différents étalons provenant soit du NBS, soit du NPL. Ces étalonnages, opérés avant et après les mesures sur l'argon, n'ont montré aucun écart additif entre nos thermocouples et les étalons, à l'intérieur des erreurs admises par le NBS et le NPL. Pour obtenir la température du gaz dans le réservoir du piézomètre, il convient de faire une moyenne en estimant que la répartition des températures affecte une forme parabolique. Par ailleurs, la pression provoque une diminution de la force électromotrice des couples. Nous avons extrapolé les valeurs obtenues par Birch [14] pour faire cette correction jusqu'à 1 000° et 1 000 atm.

B. — MESURE DES PRESSIONS

Nous disposons pour mesurer les pressions de trois types principaux d'appareils.

Manomètre type Bourdon. — Pour les mesures de dégrossissage et de contrôle de la marche des manipulations, nous avons utilisé des manomètres à tube. Ces appareils présentent une hystérésis importante et il est rarement possible d'obtenir une précision de 1/1 000^e de la valeur maxima mesurée.

Jauge à Manganinc. — Des essais d'utilisation de jauge à manganinc nous ont montré que ce procédé de mesure basé sur la variation de la résistivité en fonction de la pression, ne présente pas l'inconvénient de l'hystérésis rencontré dans les tubes Bourdon. Par

contre, le coefficient $\frac{1}{R} \left(\frac{dR}{dp} \right)_T$ de l'ordre de $2,3 \times 10^{-6}/\text{atm}$ est trop faible pour permettre la mesure des pressions dans notre gamme de travail, avec suffisamment de précision. Pour une résistance de 110 Ω,

valeur maxima mesurable avec le pont de la maison Leeds et Northrup dont nous disposons, nous distinguons avec un galvanomètre Kipp « type Kb » des variations de pression de l'ordre de 400 g. Nous estimons que ceci est insuffisant; pour les pressions élevées supérieures à 3 000 atm, ce procédé sera très intéressant car il permet des mesures rapides et fidèles. Par ailleurs, l'enregistrement automatique des pressions mesurées rendrait compte continuellement de la variation de la pression en fonction du temps.

Jauge à piston libre. — Les considérations précédentes nous ont conduit, dans la recherche de la plus grande précision, à employer les balances de pression à piston libre où l'on équilibre par des poids étalonnés, une poussée qui s'exerce sur une surface connue. Nous avons utilisé une balance de la maison T'Hart, type Institut Van Der Waals. Cet appareil comprend, jusqu'à 1 000 atm, un jeu de 5 cylindres et pistons interchangeables. L'intervalle entre un cylindre et le piston correspondant varie en fonction de la pression, ce qui entraîne une variation de la surface utile du piston.

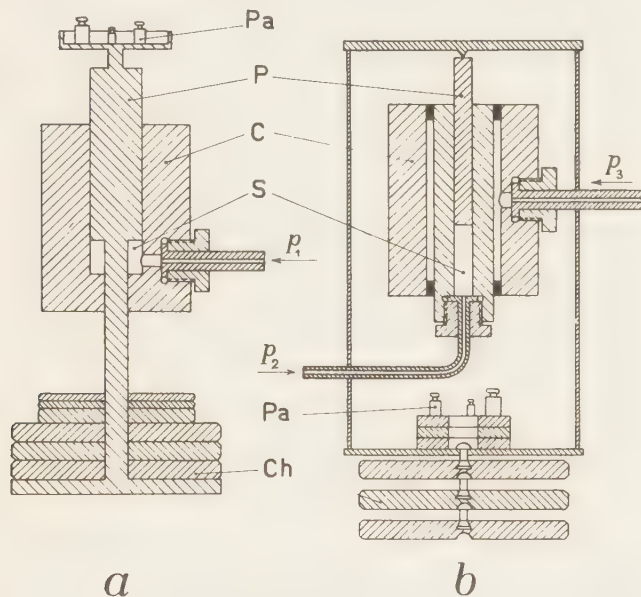


FIG. 7

a : balance à piston différentiel. *b* : balance à jeu compensé.
C : cylindre. Ch : charge. P : piston.
Pa poids additionnels. S : surface effective.

Bennett [15] a comparé au laboratoire la balance T'Hart avec un autre type de balance où le « jeu » cylindre-piston est réductible au moyen d'une contre-poussée extérieure au cylindre (fig. 7). Des travaux de Bennett, il résulte que, jusqu'à 1 000 kg, il n'y a pas lieu de tenir compte des variations de section dans la gamme de pression prévue pour l'utilisation de chaque ensemble cylindre-piston. La sensibilité de la balance utilisée est de 10^{-5} , et sa reproductibilité 10^{-4} . La pression mesurée est celle d'une huile miné-

rale, formée d'un mélange de deux parties de « Dia la C » pour trois parties de « Talpa 30 ».

Dans l'installation de mesure, se trouve un siphon à mercure qui sépare l'huile de la balance du corps de la bombe où la pression est exercée par de l'azote sous pression. Ceci introduit des colonnes de gaz, d'huile et de mercure entre la pression mesurée par la balance et la pression réelle du gaz dans le piézomètre.

Pour connaître celle-ci, il convient donc de faire des corrections de pression en tenant compte des hauteurs des fluides intermédiaires, ainsi que de la pression atmosphérique au moment de la mesure. L'ensemble des corrections à effectuer pour la mesure de la pression a été publié en détail [9], aussi nous ne jugeons pas utile d'insister. Pour chaque point de l'isochore $p = f(T)$ la pression a été mesurée à six reprises différentes et nous verrons au chapitre suivant comment a été déterminée la pression moyenne correspondant à une température et une densité données.

C. — DÉTERMINATION DES DENSITÉS DE MESURES

1) Repérage du niveau du mercure dans le capillaire

La méthode utilisée étant à volume constant, le problème le plus important, après la mesure des températures et des pressions, est celui de la vérification de la constance du volume.

La colonne de mercure dans le capillaire limite le volume du gaz contenu dans le piézomètre. La position du niveau supérieur de ce mercure doit demeurer

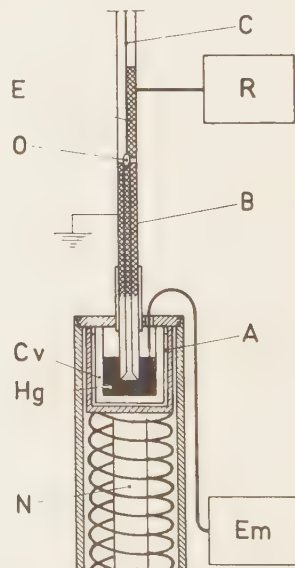


FIG. 8. — Dispositif de repérage du niveau de la colonne de mercure.

A : anneau de teflon. B : blindage en platine.
C : capillaire. Cv : cuvette de verre.
E : électrode de repérage. Em : émetteur.
N : noyau de fer doux. R : récepteur.
O : olive de repérage.

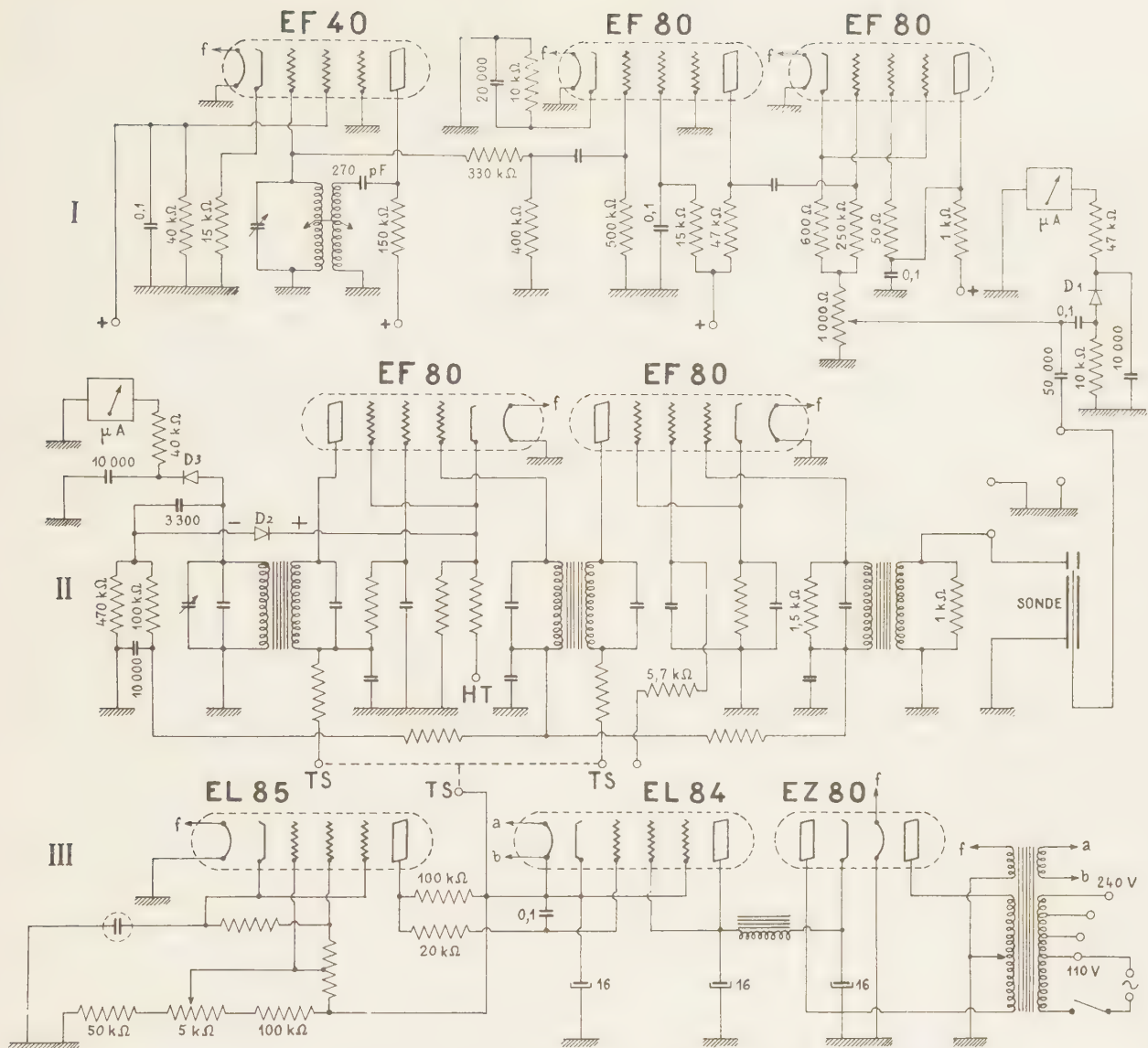


FIG. 9. — Schéma électrique du dispositif de repérage.
I : oscillateur. II : amplificateur. III : alimentation stabilisée.

rer fixe au cours des mesures. Nous avons utilisé, pour contrôler cette position, un appareil mis au point, au Laboratoire des Hautes Pressions, par M. Galperrin, ingénieur-électronicien. Le principe en est le suivant : la colonne de mercure contenue dans le capillaire du piézomètre est soumise à une tension alternative de 455 khz provenant d'un générateur. Quand le mercure émerge d'une zone blindée reliée à la masse, il agit par influence sur une électrode métallique placée sur la paroi du capillaire (fig. 8). Le signal reçu est amplifié et finalement l'aiguille d'un microampèremètre indique la position du mercure [16]. Les conditions exceptionnelles dans lesquelles devait être fait le repérage nous ont mis dans l'obligation de doter cet appareil de propriétés particu-

lières. Nous ne pouvions en effet déterminer la position du mercure par simple contact électrique. Ceci nécessitait des soudures verre-métal, et l'expérience a montré la fragilité de ce genre de passage qui résistent rarement à de multiples compressions et détentes. D'autre part, les appareils basés sur la mesure des variations de capacités n'étaient pas adaptables à cause des capacités parasites variables, telles que celles formées par les passages de courant et le corps de la bombe.

Dans le dispositif utilisé (fig. 9), la tension prélevée aux bornes de l'oscillateur est appliquée, à travers un diviseur de tension de grande résistance, à la grille d'une lampe amplificatrice EF 80 qui sert de séparatrice. De ce fait, les variations de capacité

de la « sonde de repérage » sont sans influence sur le circuit oscillant. Après la séparatrice une cathodyne pentode EF 80 sert de transformateur d'impédance, permettant d'obtenir aux bornes d'une résistance de 1 000 Ω une tension de 3 volts peu influencée, en amplitude, par les variations de capacités parasites. La tension de 455 khz captée par l'électrode de repérage est appliquée à un amplificateur à deux étages comportant quatre circuits accordés, très peu amortis, permettant d'avoir une bande passante étroite, ce qui annihile l'action de signaux extérieurs parasites. Par contre, les circuits d'entrée de l'amplificateur sont amortis pour éviter l'influence de la capacité variable de la sonde. Le gain de l'amplificateur est de 20 000. Le détecteur D_2 fait partie d'un régulateur de gain différentiel qui permet d'obtenir le deuxième coude de la courbe de réponse du repérage [16]. En effet la tension négative, qui apparaît aux bornes de D_2 au delà d'une certaine tension de sortie, est appliquée aux grilles des deux étages diminuant ainsi le gain de l'amplificateur.

L'alimentation haute tension des amplificateurs et de l'oscillateur est stabilisée par les lampes à vides EL 85 et EL 84 suivant les procédés classiques. La sensibilité du repérage est telle que 40 divisions du microampèremètre, placé à la sortie de l'amplificateur, correspondent à une dénivellation de 1 mm. Ce dispositif permet de repérer continuellement la position du mercure à l'intérieur du capillaire, dès que la colonne émerge du blindage. Ceci est de beaucoup préférable aux repérages par contact qui, procédant par tout ou rien, ne renseignent que de façon discontinue. Nous avons adapté les dispositifs de transmission afin d'utiliser l'appareil décrit dans l'enceinte haute pression. L'expérience a montré qu'il était insensible aux fluctuations de densité gazeuse à l'intérieur de la bombe.

Le diamètre du capillaire à l'endroit du repérage étant de 0,5 mm, nous avons estimé que l'erreur sur le volume total était inférieure à 1/5 000^e dans le dispositif utilisé.

2) Densité du gaz au point de mesure

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, la méthode que nous avons employée n'est pas absolue et nécessite la connaissance de la densité du gaz à un instant donné. Au fur et à mesure que la température et la pression s'élèvent, les points obtenus s'éloignent de ceux que fixerait l'isochore théorique. A partir de la densité de base, qui est celle de remplissage du piézomètre, différentes corrections vont apporter des modifications connues, ce qui nous permettra de savoir quelle est la densité du gaz à tout moment dans le réservoir.

a) *Densité au remplissage.* — Pour la calculer, nous avons utilisé les résultats de Michels de l'Institut Van Der Waals. Ils sont exprimés en PV de 25° en 25° depuis 0 °C jusqu'à 150 °C. Les densités sont données en amagats et les pressions en atmosphères

internationales. Les résultats lissés sont tabulés de 40 en 40 amagats. Les auteurs définissent également les valeurs PV des isothermes par des développements en puissances croissantes de la densité. Nos mesures de base ne sont pas faites à 25° exactement. Il nous a donc fallu déterminer, par interpolation polynomiale, les valeurs de PV pour nos différentes températures de base. Nous avons ensuite contrôlé qu'en utilisant les valeurs lissées qui sont espacées de 40 en 40 amagats, il n'était pas possible d'obtenir, par interpolations polynomiales, les densités avec une précision de 1/1 000. Par contre, l'interpolation faite sur les valeurs de mesure, beaucoup plus serrées, permet d'obtenir des recoupements nettement meilleurs que 1/2 000. Le travail est plus long que sur les valeurs rondes de la densité, mais l'avantage est considérable. Nous sommes certains de connaître les PV de remplissage avec une précision supérieure à celle de nos isothermes expérimentales plus élevées. Les résultats de Michels, Wijker et Wijker à 150° permettent en outre de contrôler les déterminations de densités faites à 25°.

b) *Variation de la densité du gaz au cours de la manipulation.* — Sous l'effet de la température, le réservoir de quartz se dilate. L'élévation de la pression a un effet contraire. L'absence de renseignements sur la variation concomitante de ces deux phénomènes, nous a conduit à faire la somme algébrique des coefficients de dilatation et de compressibilité connus.

Nous avons admis pour la dilatation :

$$\frac{\Delta r}{r} = 1,62 \times 10^{-6} \text{ par degré C,}$$

pour la compressibilité :

$$\frac{\Delta v}{v} = -2,7 \times 10^{-6} \text{ par atm.}$$

A 1 000 °C et 1 000 atm, ces effets ne sont pas négligeables.

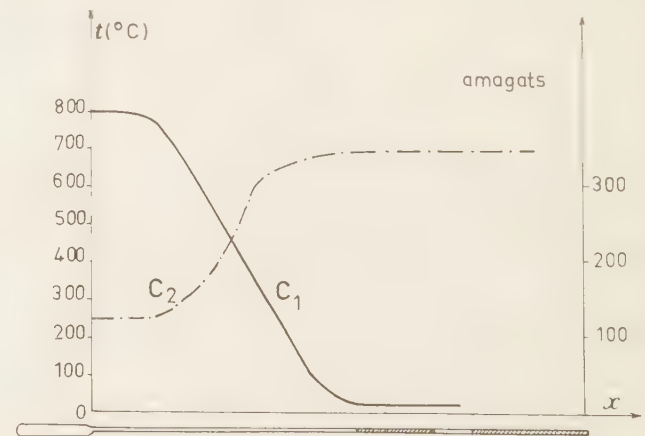


FIG. 10. — Détermination de la masse de gaz dans le capillaire (Point de mesure : 800 °C, P = 428 atm, isochore A_3)

D'autre part, le gaz qui se trouve dans la partie inférieure du capillaire est maintenu à environ 25°. Comme la pression croît en fonction du temps, la densité du gaz dans le capillaire augmente. Il y a donc transfert de gaz depuis la partie la plus chaude jusqu'au niveau du mercure. A l'intérieur du capillaire s'établit un gradient de densité qui est fonction de la pression et de la répartition de la température le long de la tige. Le diamètre intérieur de celle-ci est compris entre 0,15 et 0,20 mm. Au niveau du repérage, il a été nécessaire de ménager un évasement afin que les forces capillaires provenant du contact quartz-mercure puissent être négligées. Le volume de l'olive faite à cet endroit et celui du capillaire ne peuvent être comptés comme négligeables vis-à-vis du volume total du piézomètre. Nous les avons mesurés par remplissage du réservoir avec du mercure bidistillé. Par pesée, nous obtenons le volume du réservoir. Puis, par dilatométrie, nous calculons les volumes du capillaire et de l'olive de repérage.

Les piézomètres utilisés étaient caractérisés par les dimensions voisines des suivantes correspondant au piézomètre n° 2.

volume du réservoir :	1 390 mm ³ ,
volume du capillaire :	3,3 mm ³ ,
volume de l'olive :	1,3 mm ³ .

Pour connaître la variation de la densité du gaz du fait de la présence de l'olive et du capillaire, nous avons établi des réseaux de courbes représentant, pour une pression donnée, la variation de la température du gaz en fonction de la position dans le capillaire. La figure 10 représente l'une de ces courbes pour l'isochore A₃, point de mesure à 800° avec une pression de 428 atm. La courbe C₁ (fig. 10) représente $t^\circ = f(x)$, l'abscisse $x = 0$ correspondant à la base du réservoir. A partir de la courbe C₁, et connaissant approximativement les variations de $\rho = f(t^\circ)$ pour l'isobare 428 atm, nous obtenons la courbe C₂ qui représente la variation de la densité dans le capillaire, en fonction du niveau considéré. Il suffit d'explicitier l'intégrale de la courbe C₂ pour connaître la masse de gaz contenue dans le capillaire et l'olive :

$$m = K \int_a^{x_b} \rho(x) dx.$$

La connaissance de la valeur de m nous donne par différence la masse de gaz contenue dans le réservoir à 800° et 428 atm, dans le cas présent.

La densité du gaz, pour les différents points de mesures, peut être obtenue de cette façon, soit à partir du point 25°, soit à partir du point 150° puisque l'un et l'autre peuvent servir de référence par la connaissance des résultats de Michels entre 0° et 150 °C. Il va de soi que des corrections similaires doivent fournir la même valeur pour la densité d'un point d'une isotherme supérieure. Ceci nous permet, en outre, d'avoir une appréciation pondérable sur la précision de nos mesures.

D. — POINT MOYEN DE MESURE

Faire une mesure de pression à une température donnée consiste à noter tout un ensemble de paramètres qui, après dépouillement et interprétation, permettent de savoir quelle est la pression exacte, exprimée en atmosphères internationales, correspondant à une température donnée pour une densité calculée. Certains paramètres sont fixes pendant l'heure où se fait la mesure. Ce sont :

- la densité qui, à quelques corrections près bien déterminées, est celle du remplissage;
- les volumes utiles du piézomètre utilisé;
- la pression atmosphérique qui appuie sur le piston de la balance manométrique;
- certaines colonnes de fluides, gaz, huile ou mercure, interposée entre la balance et le réservoir du piézomètre;
- les écarts entre les forces électromotrices des thermocouples de mesures et celles des étalons;
- les écarts de force électromotrice provoqués par l'action de la pression sur les thermocouples;
- l'accélération de la pesanteur qui agit sur les masses suspendues;
- la section effective du cylindre de mesure de la balance.

Ces paramètres, constants au moment de la mesure, servent au calcul des corrections de densité, de pression et de température, ou au changement d'unité pour ce qui est de la valeur de g .

Les paramètres variables sont :

- la température qui oscille légèrement autour du point fixé (p. ex. 650°);
- la pression qui demeure au voisinage d'une valeur moyenne;
- le niveau de la colonne de mercure qui, sensible aux dérives de pression et de température, provoque des mouvements de l'aiguille du microampèremètre de repérage entre les positions 20 et 80.

Ces paramètres, variables au moment de la mesure, permettent de se rendre compte de la dispersion des mesures effectuées. La méthode de mesure utilisée en cours de manipulation est la suivante : nous savons que la température dérive légèrement, provoquant un glissement de pression dont nous pouvons apprécier l'ampleur. L'aiguille du repérage est maintenue entre les positions 20 et 80 par adjonction ou fuite de gaz compresseur. Nous choisissons une pression d'équilibre qui s'établit en quelques minutes. Il suffit d'attendre que la dérive de température nous amène au point d'équilibre et de noter à ce moment précis la pression, les indications du microampèremètre et les températures données par les trois soudures chaudes des thermocouples placés près du réservoir. L'opération, recommencée autant de fois que le nécessite l'instabilité (toute relative) de l'ensemble, donne une image tridimensionnelle du point moyen recherché.

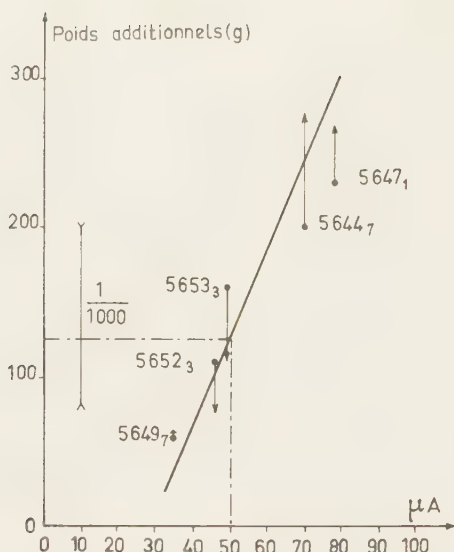


Fig. 11. — Détermination graphique du point moyen de mesure.

La transformation isochore amène chaque point de mesure à l'extrémité du vecteur correspondant. Trois approximations sont admises :

- 1°) la section du cylindre de mesure est constante;
- 2°) la f.e.m. des thermocouples est linéaire en T ;
- 3°) le facteur de compressibilité est constant.

Détermination graphique du point moyen de mesure. — Portons en abscisse les indications du repérage et en ordonnée les poids additionnels placés sur le plateau de la balance de pression. La figure 11 caractérise, pour la courbe A_{13} , la température de 650° . Chaque point de mesure correspond à une température définie par une force électromotrice voisine

de $5\,650\,\mu\text{V}$. Par une transformation $\Delta T \times \left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ nous amenons tous les points à la température moyen correspondant à $5\,650\,\mu\text{V}$.

Ce déplacement sur l'isochore est légitime parce qu'il est effectué pour de petites valeurs de ΔT et que, dans ces conditions, nous pouvons admettre que

$\frac{pv}{RT} = Z$ est constant. Dans le cas présent : $Z = 1,039$. Une droite moyenne, passant entre les nouveaux points acquis, nous indique que, pour une position 50 au repérage, le poids additionnel peut être à peu près égal à 125 g. Comme il est aisé de le voir, les points de mesure ne s'écartent que de quelques dix millièmes du point moyen admis. La dispersion des points n'est pas toujours aussi faible que dans l'exemple ci-contre. Cependant, rares sont les cas où, parmi les points enregistrés en période de stabilité, il y en a un qui s'écarte de plus de $1/2\,000$ du point moyen retenu. C'est sur la valeur correspondant à la division $50\,\mu\text{A}$ que sont faites toutes les corrections de pression et de température permettant d'exprimer ensuite la pression en atmosphères internationales et la température en degrés centigrades, pour les densités amagat calculées.

Diverses causes d'erreurs. — En dehors des corrections que nous avons citées, il existe d'autres causes d'erreurs que nous avons eu la possibilité d'éliminer. La méthode que nous avons utilisée présente l'avantage, sur les réalisations à chauffage externe, de maintenir le mercure à une température voisine de 25°C , quelles que soient la température et la pression du gaz dans le réservoir du piézomètre. La tension de vapeur du mercure est donc toujours très faible. R. Bergeon a montré [17] que la dissolution de la vapeur de mercure dans le gaz étudié est négligeable dans le cas de l'azote. Les constantes de forces de ce gaz et celles de l'argon sont très voisines, aussi les effets produits (interaction avec la vapeur de mercure, effet Poynting) sont du même ordre de grandeur. L'argon utilisé provenait de la Société « L'Air Liquide » où il est répertorié sous la nomenclature Argon T, titrant 99,96 % avec 10 mg de vapeur d'eau par m^3 .

Nous avons jugé utile de poursuivre parallèlement à nos mesures sur l'argon, une étude sur la diffusion des gaz à travers les parois de quartz.

Diffusion des gaz à travers les parois de quartz. — Ce phénomène est connu depuis longtemps puisque Watson [18] l'utilisa pour purifier l'hélium dont il voulait déterminer le poids moléculaire. Bien que l'on sache que la diffusion des gaz lourds à travers la silice est beaucoup plus lente que celle de l'hélium, il était intéressant de vérifier directement s'il pouvait y avoir diffusion du gaz compresseur (azote) vers l'intérieur du piézomètre et du gaz comprimé (argon) vers l'extérieur du réservoir. Une première étude directe de diffusion a été faite dans le cas de l'hélium.

Diffusion de l'hélium. — La manipulation sur l'hélium était conduite suivant le processus habituel : remplissage à 12 atm ; ensuite, mesure de la pression à 150°C , puis à 800°C . La densité de remplissage, calculée d'après les résultats de Schneider et Duffie [19] était environ de 10,9 amagats. Dans ces conditions, nous devons obtenir une pression de 43 atm à 800° . Cette valeur est calculée par extrapolation des résultats précédemment cités. Or, après 4 heures de chauff-

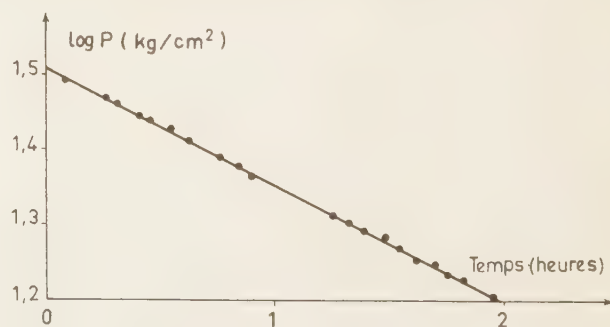


Fig. 12. — Diffusion de l'hélium à travers la paroi de quartz du réservoir du piézomètre.

Pression au temps zéro : $32\,\text{kg}/\text{cm}^2$. Température : 800°C .

fage progressif, nous parvenons à la stabilité à 800° avec une pression de 32 kg/cm². Cette pression ne fait d'ailleurs que décroître (fig. 12). Il y a hors du réservoir un mélange He-N₂. L'allure de la courbe de pression en fonction du temps est exponentielle, et le calcul montre que l'on peut représenter l'évolution globale par la formule suivante, valable à 800 °C :

$$P = 31,7 \exp(-0,34 t) \quad (P \text{ en atm, } t \text{ en heure}).$$

Ceci permet de se rendre compte que la pression extérieure de l'hélium est nulle au moment où nous faisons nos mesures. En effet, à tout moment, la diffusion demeure proportionnelle à la pression mesurée et celle-ci tend asymptotiquement vers zéro. Il y a en fait, dans le piézomètre, superposition d'une fuite l'hélium par diffusion et d'une entrée d'azote dont la pression partielle est nulle à l'intérieur du réservoir, et égale à 32 atm à l'extérieur, au temps zéro. Si nous admettons que la surface utile d'échange est de 11,16 cm², l'épaisseur de 0,5 mm et le volume de 1,4 cm³, d'après Barrer [20], le volume d'azote diffusant par heure est :

$$\begin{aligned} & v \text{ cm}^3 \text{ NTP} = \\ & 0,4 \times 10^{-9} \times \frac{11,16}{0,5} \times 32 \times 76 \times 3600 = \\ & 7,82 \times 10^{-2} \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Ce qui, dans les conditions de l'expérience, équivaut à $9,61 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$. L'entrée d'azote à l'intérieur du réservoir aurait par suite provoqué une augmentation relative de pression de l'ordre de 1/150 par heure, ce qui est parfaitement négligeable vis-à-vis de la diffusion de l'hélium. Si nous appliquons pour l'hélium les conclusions des lois de Fick, connaissant le $\frac{dP}{P}$ par seconde, en utilisant les résultats de

Schneider et Duffie, nous pouvons calculer la constante de perméabilité K pour le cas He-SiO₂. La pression de diffusion de l'hélium est la pression mesurée. Le calcul effectué à 20 atm nous donne, pour la constante de perméabilité :

$$K = 1,97 \times 10^{-8}.$$

Ce résultat est intermédiaire entre ceux de T'Sai-Hogness et ceux de Barrer qui sont respectivement : $2,85 \times 10^{-8}$ et $0,55 \times 10^{-8}$ [21].

L'absence d'hélium, à l'extérieur du piézomètre, peut s'expliquer assez aisément, car l'hélium diffuse environ 250 fois plus vite à travers le caoutchouc qu'à travers le quartz. Les joints de berganite utilisés dans la bombe de mesure ne sont pas étanches pour ce gaz.

Diffusion de l'azote et de l'argon. — A la suite des résultats précédents, nous avons réalisé l'expérience suivante : remplissage de la bombe et du réservoir, avec de l'argon, à une pression de 128 atm. Puis, chauffage en 2 heures jusqu'à 900 °C. La pression atteinte est alors de 593 atm. Au cours de la montée en température, le complément de pression nécessaire au maintien de la stabilité du niveau de mer-

cure, dans le piézomètre, a été fourni en azote. De cette façon, il y a dans le piézomètre une pression de 593 atm en argon, et extérieurement un mélange d'argon et d'azote, dont les pressions partielles sont sensiblement de 128 atm et de 465 atm. Les pressions de diffusion sont donc de 465 atm pour l'un et l'autre gaz, si nous supposons qu'ils forment une solution idéale. Les constantes de perméabilité données par Barrer sont :

$$K_{N_2} = 0,95 \times 10^{-9}, \text{ et } : K_A = 0,58 \times 10^{-9}.$$

Si l'on admet que la diffusion est proportionnelle à la pression, il entrerait dans le piézomètre 2,7 cm³ d'azote, pris dans les conditions standard, soit 28,7 mm³ au moment de l'expérience. Il partirait d'autre part 17 mm³ d'argon. L'effet global corres-

pondrait à un effet $\frac{dP}{P} = 0,84 \%$ par heure. Nous avons suivi pendant trois heures la variation de la pression en fonction du temps. La figure 13 montre qu'il n'y a pas d'écart de cet ordre de grandeur.

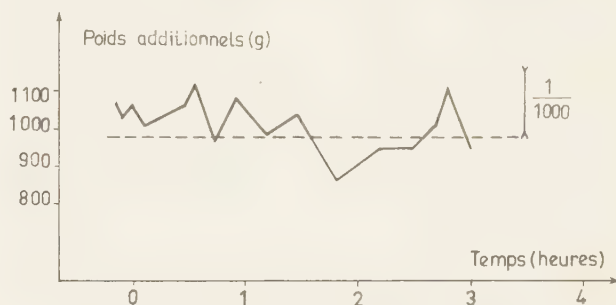


FIG. 13. — Diffusion simultanée azote-argon
Pression : 592 atm. Température : 900 °C.

Conclusion

Ceci est en accord avec les travaux de Barrer. Celui-ci a observé que la perméabilité de la silice est affectée par le chauffage à haute température pour les gaz lourds, tels que l'air et l'argon. Cet effet serait en rapport avec l'opacification de la surface du quartz qui provient de la formation de petits cristaux plats de β -cristobalite. L'influence de celle-ci serait faible dans le cas de He, N₂ et Ne, dont le processus de diffusion correspondrait à une dissolution dans les mailles du réseau lui-même, alors que, pour les gaz plus lourds, il s'agirait d'un passage dans les défauts du solide.

De cette étude, il résulte que nous n'avons pas à craindre de phénomène de diffusion dans le cas de nos mesures. Par contre, avec le réservoir en silice actuellement utilisé, il n'est pas possible d'étudier le PVT de He, ou de H₂, bien que celui-ci diffuse à 900°, six fois moins que l'hélium. Signalons toutefois que, pour l'hélium, nous pourrions pallier cette difficulté, en utilisant des verres à pourcentage d'oxydes basiques important. L'addition croissante de K₂O, Na₂O et PbO provoque une diminution correspondante de la perméabilité par rapport à l'hélium. Cer-

tains verres spéciaux, tels que le verre d'Iéna 16 III, le verre de Thuringe, auraient des coefficients de perméabilité de l'ordre de $0,0036 \times 10^{-9}$ et $0,00084 \times 10^{-9}$ à 300° au lieu de $0,48 \times 10^{-9}$ pour la silice. Malheureusement, la fusion pâteuse interdit l'emploi de ces verres dans la zone de température où il serait intéressant de déterminer les coefficients supérieurs du viriel. A haute température, il est possible d'utiliser le cuivre ou le platine qui sont parfaitement étanches à l'hélium [22].

Remarque. — Ces résultats nous ont appris également que la dépression provoquée par la colonne de mercure contenue dans le capillaire ne peut pas être à l'origine de diffusion se manifestant par un accroissement de la densité dans le réservoir du piézomètre.

II. — RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCUL DES COEFFICIENTS

A. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats expérimentaux ont été établis d'après un ensemble de 12 séries de mesures réalisées sur des densités réparties de 13 à 250 amagats.

Ces différentes densités sont les suivantes :

$A_5 : 13,6823$ — $A_{13} : 31,972$ — $A_1 : 49,075$ — $A_2 : 66,84$ — $A_4 : 79,85$ — $A_3 : 98,84$ — $A_6 : 121,28$ — $A_8 : 124,52$ — $A_{12} : 153,44$ — $A_{11} : 191,90$ — $A_{10} : 212,73$ — $A_9 : 249,37$.

La figure 14 donne une représentation globale de l'ensemble des mesures.

Les résultats rapportés pour les différentes températures sont exprimés en $\frac{PV}{RT}$ en fonction de la densité ρ en amagats. Naturellement, les densités calculées dérivant directement des valeurs de Michels, Wijker et Wijker [3], nous avons adopté pour RT les chiffres du tableau I obtenus en écrivant :

$$RT = RT_0 \times \frac{T}{T_0}.$$

Pour $T = 273,16$ ces auteurs donnent $RT = 1,00097$.

Dans le même tableau, nous avons les valeurs ad-

TABLEAU I

$t^\circ C$	RT M.W.W.	RT NRC
300	2.100 293	2.100 324
400	2.466 734	2.466 771
500	2.833 17	2.833 217
650	3.382 84	3.382 89
800	3.932 50	3.932 56
950	4.482 16	4.482 22

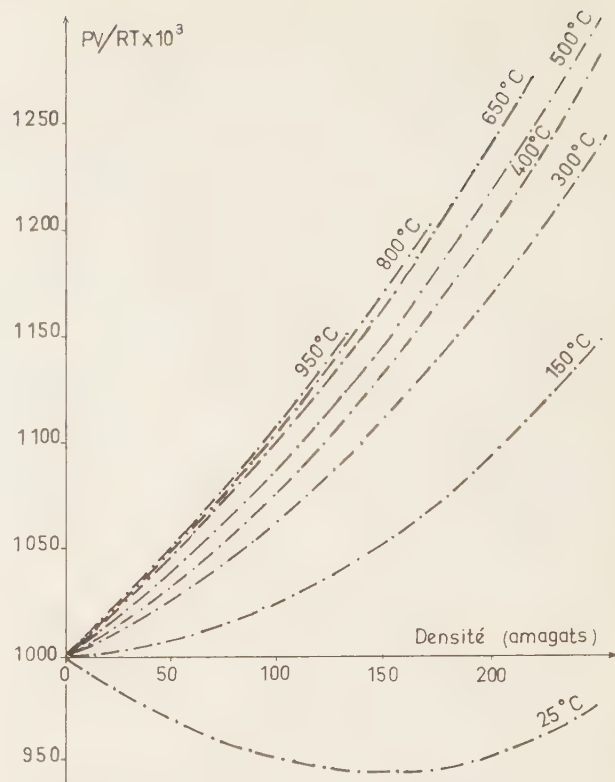


Fig. 14. — Isothermes expérimentales de l'argon.
Les isothermes 25 et $150^\circ C$ ont été déterminées par Michels, Wijker et Wijker.

mises par Whalley, Lupien et Schneider, du NRC. Ces valeurs représentent une moyenne pondérée entre les valeurs de Michels, celles du NRC, celles de Otto et Holborn, et celles de Baxter et Starkweather [23].

Les isothermes $\frac{PV}{RT} = f(\rho)$ convergent vers la va-

leur 1 quand ρ tend vers zéro. Ceci nous a permis d'obtenir une valeur de référence aux basses densités, où les corrections de capillaires prennent une importance certaine et où la précision est la plus faible.

TABLEAU II. — Isotherme 300°

ρ	PV/RT	ρ	PV/RT
10	1,004 ₆	140	1,100 ₉
20	1,009 ₅	150	1,111 ₇
30	1,014 ₈	160	1,123 ₀
40	1,020 ₅	170	1,134 ₇
50	1,026 ₅	180	1,146 ₇
60	1,033 ₀	190	1,158 ₉
70	1,039 ₉	200	1,171 ₄
80	1,047 ₄	210	1,184 ₄
90	1,055 ₃	220	1,198 ₀
100	1,063 ₅	230	1,211 ₉
110	1,072 ₂	240	1,226 ₀
120	1,081 ₃	250	1,240 ₂
130	1,090 ₉		

TABLEAU III. — *Isotherme 400°*

ρ	PV/RT	ρ	PV/RT
10	1,005 ₉	140	1,122 ₈
20	1,012 ₀	150	1,133 ₀
30	1,018 ₆	160	1,145 ₇
40	1,025 ₇	170	1,158 ₉
50	1,033 ₃	180	1,172 ₄
60	1,041 ₄	190	1,186 ₄
70	1,050 ₀	200	1,200 ₉
80	1,058 ₉	210	1,215 ₈
90	1,068 ₄	220	1,231 ₀
100	1,078 ₂	230	1,246 ₅
110	1,088 ₇	240	1,262 ₄
120	1,099 ₇	250	1,278 ₆
130	1,111 ₁		

TABLEAU IV. — *Isotherme 500°*

ρ	PV/RT	ρ	PV/RT
10	1,007 ₃	140	1,135 ₆
20	1,015 ₀	150	1,148 ₈
30	1,023 ₁	160	1,162 ₅
40	1,031 ₅	170	1,176 ₆
50	1,040 ₂	180	1,191 ₀
60	1,049 ₁	190	1,205 ₇
70	1,058 ₄	200	1,220 ₇
80	1,068 ₁	210	1,236 ₀
90	1,078 ₀	220	1,251 ₇
100	1,088 ₄	230	1,267 ₃
110	1,099 ₄	240	1,283 ₃
120	1,110 ₉	250	1,299 ₇
130	1,123 ₀		

TABLEAU V. — *Isotherme 650°*

ρ	PV/RT	ρ	PV/RT
10	1,009 ₀	120	1,124 ₈
20	1,018 ₁	130	1,137 ₄
30	1,027 ₃	140	1,150 ₆
40	1,036 ₇	150	1,164 ₃
50	1,046 ₄	160	1,178 ₈
60	1,056 ₅	170	1,193 ₈
70	1,067 ₀	180	1,209 ₃
80	1,077 ₈	190	1,225 ₃
90	1,088 ₈	200	1,241 ₅
100	1,100 ₂	210	1,257 ₇
110	1,112 ₃		

TABLEAU VI. — *Isotherme 800°*

ρ	PV/RT	ρ	PV/RT
10	1,009 ₀	100	1,105 ₇
20	1,018 ₂	110	1,118 ₃
30	1,027 ₈	120	1,131 ₄
40	1,037 ₈	130	1,144 ₉
50	1,048 ₂	140	1,158 ₈
60	1,059 ₁	150	1,173 ₀
70	1,070 ₂	160	1,187 ₅
80	1,081 ₇	170	1,202 ₄
90	1,093 ₅		

TABLEAU VII. — *Isotherme 950°*

ρ	PV/RT	ρ	PV/RT
10	1,009 ₅	80	1,084 ₅
20	1,019 ₂	90	1,096 ₆
30	1,029 ₃	100	1,108 ₉
40	1,039 ₈	110	1,121 ₄
50	1,050 ₇	120	1,134 ₂
60	1,061 ₈	130	1,147 ₂
70	1,073 ₀		

L'ensemble des résultats est reporté sur le graphique de la figure 14.

Notre appareillage, qui a été conçu pour les hautes pressions, donne à basse densité une précision inférieure à celle des mesures en hautes pressions. Ceci apparaît clairement dans les comparaisons que nous avons pu faire avec les résultats d'autres expérimentateurs.

Comparaison
avec les valeurs de Whalley, Lupien et Schneider [4]

Le NRC a publié en 1953 une étude sur les résultats obtenus pour la compressibilité de l'argon. Le domaine expérimental s'étend de 10 à 80 atm jusqu'à 600°. De ce fait, il n'est pas possible de pousser très loin le parallélisme entre nos résultats et ceux du NRC. Dans le tableau VIII nous avons placé les valeurs de $\frac{PV}{RT}$ calculées d'après les résultats du

NRC après utilisation des formules de transformation ci-dessous définies, en première approximation, pour une isotherme.

$$\begin{aligned} \text{Si} \quad & PV = RT + B_p \times P + C_p \times P^2 \\ \text{et} \quad & PV = RT + B_\rho \times \rho + C_\rho \times \rho^2, \end{aligned}$$

nous avons :

$$\begin{aligned} B_\rho &= B_p \times RT \\ \text{et} \quad C_\rho &= C_p \times (RT)^2 + B_v^2 \times RT. \end{aligned}$$

TABLEAU VIII

t °C	P (atm)	PV/RT (NRC)	PV/RT (LHP)
650°	86,96	1,023 ₂	1,022 ₇
	68,88	1,018 ₅	1,018 ₁
500°	86,49	1,020 ₂	1,019 ₀
	72,175	1,024 ₄	1,023 ₁
400°	88,243	1,024 ₁	1,022 ₁
	75,38	1,021 ₂	1,018 ₆
300°	85,73	1,021 ₇	1,020 ₅
	74,804	1,019 ₄	1,017 ₆
PV/RT (M.W.W.)			
150°	62,35	1,005 ₄	1,005 ₃
	78,114	1,007 ₆	1,007 ₅

Les valeurs que nous avons obtenues sont constamment inférieures à celles des auteurs canadiens. Il faut remarquer que les densités qu'ils ont étudiées sont faibles (de 20 à 40 amagats) et que, dans cette zone expérimentale, notre précision n'est pas la meilleure. Il faut noter aussi que les valeurs de l'Institut Van der Waals à 150° se trouvent, également, légèrement au-dessous de celles du NRC. Nous n'avons pas poussé la comparaison au-dessus de 650°, car il aurait été nécessaire d'utiliser, en extrapolation, les formules définissant B_p et C_p données par le NRC en fonction de la température :

$$10^3 B_p = 2,0358 - 3,14 \times 10^{-4} T - 769,34 T^{-1} - 1,99 \times 10^{-6} T^{-3};$$

$$10^6 C_p = 2,191 - 2,97 \times 10^{-3} T + 1,76 \times 10^7 T^{-3}.$$

Le développement pour B_p ainsi défini ne coïncide avec les résultats expérimentaux que jusqu'à 600°; celui de C_p jusqu'à 300°. Nous nous sommes abstenu d'utiliser ces formules au delà de ces limites, en particulier pour C_p . En effet, les formules de transformation précédentes donnent pour C_p des valeurs négatives, peu probables, vers 600°.

Comparaison avec les résultats de Otto et Holborn [2]

Les résultats de Otto et Holborn, bien que plus anciens puisqu'ils datent des années 1924-1925, présentent l'avantage de s'étaler un peu plus dans le domaine des pressions, donc des densités, pour des températures équivalentes. La limite supérieure atteinte par ces auteurs est de 80 m de mercure, ce qui correspond sensiblement à 105 atm. Dans le tableau

IX sont juxtaposés les $\frac{PV}{RT}$ de Michels, Wijker et Wijker à 150° et les nôtres au-dessus de cette température, vis-à-vis de ceux de Otto et Holborn.

TABLEAU IX

t °C	P(atm)	PV/RT (Otto-Holb.)	PV/RT (LHP)
400°	52,632	1,014 ₆	1,013 ₁
	78,947	1,021 ₈	1,020 ₀
	105,263	1,029 ₁	1,027 ₄
300°	52,632	1,013 ₂	1,012 ₁
	78,947	1,020 ₂	1,019 ₀
	105,263	1,027 ₅	1,026 ₀
PV/RT (M.W.W.)			
150°	65,79	1,005 ₇	1,005 ₇
	131,58	1,018 ₃	1,017 ₄

Cette comparaison permet de constater que nos valeurs sont inférieures à celles de Otto et Holborn; mais à 150°, Michels a aussi un écart dans le même sens. Nos $\frac{PV}{RT}$ déterminés à partir de ceux de Michels sont plus décalés. Il faut cependant remarquer qu'aux basses températures $\frac{PV}{RT}$ varie peu avec la densité, si bien que les erreurs sur celle-ci ont une importance relative plus faible. Cette constatation est très apparente sur la figure 14 où sont représentées nos isothermes expérimentales et celles de Michels pour 25° et 150° (les valeurs de RT intervenant dans les différents résultats comparés sont celles des auteurs respectifs).

Comparaison de nos résultats avec ceux du NBS [24]

Nos valeurs sont inférieures à celles du NBS. Mais cela n'est pas surprenant. En effet, les valeurs admises par les auteurs des « tables de propriétés thermodynamiques des gaz » sont calculées en admettant que les constantes de forces sont les suivantes :

$$b_0 = 50,51 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ et } \varepsilon/k = 119,5 \text{ °K}, \quad b_0 = \frac{2\pi N\sigma^3}{3}.$$

alors qu'habituellement on adopte :

$$b_0 = 49,8 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ et } \varepsilon/k = 119,8 \text{ °K}.$$

Donc, pour des valeurs légèrement inférieures pour T , nous avons des valeurs de B inférieures de 1,4 %, ce qui entraîne pour le produit $B \times \rho$ une erreur correspondante. Il en résulte sur le facteur de compressibilité des décalages croissants avec la densité.

B. — EQUATIONS D'ÉTAT ET COEFFICIENTS DU VIRIEL

Les équations d'état des gaz aux moyennes et faibles densités, peuvent être représentées par l'équa

tion, dite du viriel de Clausius :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots (1)$$

Les divers coefficients, B, C, D sont eux-mêmes des fonctions de la température et peuvent être exprimés par rapport à la fonction potentielle $\varphi(r)$ caractéristique du type d'interaction. La théorie démontre que B(T) est calculable par la somme des états ou par le théorème du viriel :

$$B(T) = -2\pi N \int_0^\infty (e^{-\varphi(r)/kT} - 1) r^2 dr.$$

Dans la gamme de densités inférieures à 250 amagats, qui est la nôtre, on peut représenter les résultats par une suite du type (1) dont la validité est limitée par la convergence de la série. Celle-ci ne diverge normalement que pour des densités voisines de celles des liquides. D'autre part, les températures élevées auxquelles nous avons travaillé excluent pour l'argon toute possibilité d'effet quantique.

Pour l'expérimentateur, la détermination rigoureuse des coefficients du viriel consiste à chercher une représentation correcte du produit $\frac{PV}{RT}$, puis à trouver les limites vers lesquelles tendent les coefficients B_ρ , C_ρ , etc. quand la densité devient nulle.

$$B_\rho = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) \times \frac{1}{\rho};$$

$$C_\rho = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{PV}{RT} - 1 - B_\rho \rho \right) \times \frac{1}{\rho^2}.$$

Nous n'avons pas utilisé cette méthode qui nécessite la connaissance, à basse densité, du produit $\frac{PV}{RT}$ avec une grande précision. En effet, considérons l'isotherme 650°, par exemple, nous voyons que pour 100 amagats et 362 atm, $\frac{PV}{RT} = 1,1002$. Une erreur de

10^{-3} sur cette valeur entraîne une erreur de $\frac{1}{100}$ sur

la série $B_\rho + C_\rho \rho + D_\rho \rho^3$. Nous savons que C est de l'ordre de 10^{-6} si les densités sont exprimées en amagats. $C_\rho \rho^2$ intervient donc pour 10^{-3} , dans la somme des termes qui exprime $\frac{PV}{RT}$, aux environs de 30 amagats. Avec une erreur moyenne de l'ordre de 10^{-3} , nous ne pouvons négliger $C_\rho \rho^2$ que pour ρ inférieur à 30 amagats. Pour ces faibles valeurs de la densité, l'erreur relative sur B_ρ devient de l'ordre de 3 %.

La difficulté que nous rencontrons à trouver une limite quand ρ tend vers zéro pour le terme B, se renforce naturellement pour les coefficients supérieurs. La série représentative de $\frac{PV}{RT}$ devant être

convergente assez rapidement jusqu'à 250 amagats, il en résulte que les termes successifs ont une importance relative décroissante. Dans ces conditions, il est assez difficile, par exemple pour l'isotherme 650°, de savoir vers quelle valeur tend le coefficient C quand ρ tend vers zéro, si nous savons que $C_\rho \rho^2$ est de l'ordre de 10^{-3} pour $\rho = 30$ amagats. La méthode que nous utilisons n'a pas été conçue pour l'étude des gaz aux faibles pressions. Ceci exclut la possibilité de détermination du deuxième coefficient, comme nous venons de le voir, faute de précision.

Il ne nous a pas semblé logique, pour l'étude ultérieure des propriétés intermoléculaires, de représen-

ter le produit $\frac{PV}{RT}$ par un développement en ρ dont

le deuxième terme utiliserait le coefficient du viriel théorique, tel qu'on peut le trouver dans les tables de constantes. En effet, cela consisterait à supposer les deux premiers coefficients connus sans erreur et à faire porter toute l'incertitude des mesures sur les

termes les plus petits du développement de $\frac{PV}{RT}$. Il

nous a paru logique de répartir l'erreur expérimentale sur l'ensemble des termes du polynôme représentatif.

En adaptant à l'ensemble de nos mesures des développements de la forme $1 + B_\rho + C_\rho \rho + D_\rho \rho^3$, susceptibles d'épouser l'allure de l'isotherme avec une précision supérieure à celle de nos mesures expérimentales, nous nous réservons la possibilité d'en comparer les coefficients avec ceux du viriel théorique, avec cet élément restrictif que nos coefficients ne sont pas des valeurs à la limite, mais des grandeurs mesurables finies.

Détermination des coefficients des différentes isothermes

Pour calculer les différents coefficients des polynômes représentatifs des isothermes, nous avons suivi les méthodes préconisées par Vernotte [25]. Elles sont basées sur « l'identification des valeurs moyennes ». Dans le cas du développement :

$$\frac{PV}{RT} = A + B_\rho + C_\rho \rho + D_\rho \rho^3,$$

si nous prenons l'intervalle expérimental comme unité d'abscisse, nous avons :

$$D \int_0^a \rho^3 d\rho + C \int_0^a \rho^2 d\rho + B \int_0^a \rho d\rho + A \int_0^a d\rho = \int_0^a \left(\frac{PV}{RT} \right) d\rho$$

$$D \int_\alpha^\beta \rho^3 d\rho + C \int_\alpha^\beta \rho^2 d\rho + B \int_\alpha^\beta \rho d\rho + A \int_\alpha^\beta d\rho = \int_\alpha^\beta \left(\frac{PV}{RT} \right) d\rho$$

$$D \int_\beta^\gamma \rho^3 d\rho + C \int_\beta^\gamma \rho^2 d\rho + B \int_\beta^\gamma \rho d\rho + A \int_\beta^\gamma d\rho = \int_\beta^\gamma \left(\frac{PV}{RT} \right) d\rho$$

$$D \int_\gamma^1 \rho^3 d\rho + C \int_\gamma^1 \rho^2 d\rho + B \int_\gamma^1 \rho d\rho + A \int_\gamma^1 d\rho = \int_\gamma^1 \left(\frac{PV}{RT} \right) d\rho$$

Les intégrales $\int_n^m \left(\frac{PV}{RT} \right) d\rho$ sont les intégrales expérimentales.

Dans le cas du développement limité à ρ^3 , la détermination des coefficients A, B, C, D se ramène simplement à la résolution d'un système de quatre équations à quatre inconnues. La valeur des intervalles α, β, γ intervient naturellement dans le fini du calcul de tel ou tel coefficient, ou de l'ensemble de ceux-ci. Dans le cas ci-dessus, la partition la plus favorable à l'ensemble est : 0 0,146 0,5 0,854 1.

Pour obtenir une meilleure précision pour les différents coefficients, nous avons utilisé la méthode précédente avec minimisation, ce qui revient à prendre des partitions spécifiques du coefficient cherché, ainsi qu'il est écrit ci-dessus. Voici les partitions adoptées pour les coefficients :

A :	0	0,31	0,646	0,894	1,
B :	0	0,246	0,549	0,883	1,
C :	0	0,166	0,54	0,8743	1,
D :	0	0,146	0,5	0,854	1.

Dans le cas d'une représentation limitée à ρ^2 , le coefficient B est donné avec le maximum de précision par la partition :

0	0,25	0,75	1.
---	------	------	----

Pour les isothermes inférieures, où l'existence du terme en ρ^4 est probable si le coefficient E est de l'ordre de 10^{-12} , nous avons utilisé la partition :

0	0,075	0,14	0,86	0,925	1.
---	-------	------	------	-------	----

Les considérations données précédemment nous ont conduit à chercher les développements convenant le mieux aux différentes gammes de densités envisagées. Il existe divers écueils à éviter. Tout d'abord, les séries que nous obtenons pour représenter $\frac{PV}{RT}$ doi-

vent être convergentes. Nous nous trouvons en effet dans des densités moyennes (la masse spécifique maxima est de 450 grammes par litre). Aussi il n'est pas normal que les termes correspondant à des coefficients d'ordre supérieur prennent une importance exagérée physiquement injustifiable. Il est nécessaire de tenir compte de l'erreur moyenne de 10^{-3} que nous avons admise. Elle nous interdit de conduire les développements trop loin. Pour ces différentes raisons, nous pensons pouvoir représenter les isothermes, avec les moyens analytiques dont nous disposons, jusqu'à 250 amagats par des développements en ρ^3 . L'isotherme 950° n'est elle-même définie que par un développement en ρ^2 , les interactions de quatre atomes ne jouant guère dans ce cas particulier.

Jusqu'à 80 amagats, nous avons admis pouvoir représenter les isothermes par des développements en ρ^2 , bien qu'aux différentes températures les interactions bimoléculaires aient une importance variable. 80 amagats est une valeur où le terme en ρ^3 est encore faible (tableau X).

TABLEAU X.

Coefficients valables jusqu'à 80 amagats

t°	$B \times 10^4$	$C \times 10^6$
300	4,37	1,89
400	5,85	1,8
500	7,15	1,7
650	8,42	1,65
800	8,90	1,55
950	9,40	1,5

TABLEAU XI

Coefficients valables jusqu'à 170 amagats

t°	$B \times 10^4$	$C \times 10^6$	$D \times 10^9$
300	4,37	1,89	1,1
400	5,85	1,8	1,7
500	7,15	1,6	1,6
650	8,42	1,5	1,5
800	8,9	1,5	1,65

TABLEAU XII

Coefficients valables jusqu'à 250 amagats

t°	$B \times 10^4$	$C \times 10^6$	$D \times 10^9$
300	4,52	1,78	1,25
400	5,95	1,75	1,45
500	7,15	1,7	1

Jusqu'à 170 amagats, nous prenons le développement en ρ^3 , nous pensons que les constellations de cinq molécules sont encore de faible importance, eu égard à l'erreur moyenne de nos mesures (tableau XI). Nous donnons dans le tableau XII les coefficients de développements en ρ^3 qui permettent de calculer $\frac{PV}{RT}$ à mieux que 10^{-3} jusqu'à 250 amagats.

Nous n'avons pas calculé les coefficients d'un terme en ρ^4 bien qu'il ait une influence certaine à 250 amagats. De ce fait, le coefficient D du tableau XII doit être considéré comme terme résiduel, bien plus que comme quatrième coefficient du viriel.

Il est très important de remarquer que l'erreur moyenne de 10^{-3} , que nous avons admise, a une grande influence sur la détermination du deuxième coefficient et du cinquième coefficient. La difficulté des mesures à basse pression pour lesquelles la méthode n'a pas été conçue, entraîne l'impossibilité d'obtenir une valeur correcte pour B. Le cinquième coefficient, le dernier à apparaître dans la limite de nos manipulations, est évidemment celui qui intervient le moins dans l'expression globale du PV. Par conséquent, les valeurs données pour C et D ont une meil-

leure signification physique dans les tableaux XI et XII (les densités sont exprimées en amagats, le premier coefficient vaut 1).

III. — COMPARAISON AVEC LES COEFFICIENTS DU VIRIEL

La comparaison des coefficients expérimentaux obtenus pour la représentation des isothermes avec les coefficients du viriel tels qu'ils sont définis par la théorie nous est imposée par l'impossibilité où nous nous trouvons d'obtenir des coefficients « limites » valables pour les très faibles valeurs de la densité. Les expérimentateurs qui ont travaillé à basse pression, avec des méthodes adéquates, ont eu la faculté de comparer leurs valeurs de B avec celles qui dérivent de différents types de potentiel d'interaction. Dans la mesure où les interactions de trois molécules étaient négligeables, cela était parfaitement légitime.

Mais ce qui est valable pour le deuxième coefficient du viriel l'est beaucoup moins pour les suivants; dans ce cas, il est convenu de comparer les coefficients expérimentaux avec les valeurs théoriques. C'est ainsi que Michels donne deux valeurs du coefficient C. L'une correspond à un développement en ρ^2 valable pour de basses densités, l'autre à un développement en ρ^6 satisfaisant jusqu'à des densités supérieures à 650 amagats [3]. Nous avons pensé qu'il était utile de comparer les résultats expérimentaux antérieurs aux nôtres avec les valeurs théoriques actuellement admises, puis d'observer où se placent nos résultats par rapport à l'ensemble.

A. — COEFFICIENTS B, C, D EXPÉRIMENTAUX ET THÉORIQUES

Les valeurs que nous donnerons seront toujours exprimées par rapport au développement suivant, où les densités seront données en amagats :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots$$

Résultats de Holborn-Otto

A partir de leurs travaux effectués jusqu'à 400 °C et 80 m de mercure, ces auteurs ont défini le deuxième coefficient du viriel par le développement :

$$B \times 10^5 = 251 - 2,4 T - \frac{972}{T} - \frac{345,6}{T^3},$$

où $T = \frac{273 + t}{100}$ (t = température en degrés centigrades) et B la limite, quand P tend vers zéro, de la dérivée de PV par rapport à P.

Dans le tableau XIII, nous donnons les valeurs obtenues pour B après quelques transformations et changement d'unités.

TABLEAU XIII

t °C	$B \times 10^4$ (amagats $^{-1}$)	RT
100	— 1,92	1,3678
150	+ 0,517	1,5511
200	+ 2,08	1,7343
300	+ 5,01	2,1008
400	+ 6,83	2,4674
600	+ 8,78	3,2005
800	+ 10,21	3,9336
1000	+ 10,93	4,6667
1227	+ 11,4	5,4982

Le développement donné pour B n'est absolument valable que jusqu'à 400 °C, limite des mesures expérimentales. Nous avons jugé utile d'extrapoler au-delà. En effet, comme les résultats expérimentaux permettent de déterminer les constantes de forces adjointes aux différents types de potentiels, il est intéressant de se rendre compte de l'accord, au-dessus des limites expérimentales, entre le B théorique et le B d'extrapolation.

Résultats de Whalley, Lupien et Schneider (NRC)

Le deuxième coefficient a été obtenu jusqu'à 600 °C, pour les pressions atteignant 80 atmosphères. Nous avons dans ce cas un développement en pression :

$$PV = A + BP + CP^2 \dots$$

et

$$10^3 B = 2,0358 - 3,14 \times 10^{-4} T - 769,34 T^{-1} - 1,99 \times 10^6 T^{-3}.$$

Les résultats transformés en unités correctes sont donnés dans le tableau XIV. Nous avons extrapolé, ici encore, jusqu'à 1 500 °K.

TABLEAU XIV

t °C	$B \times 10^4$ (amagats $^{-1}$)
200	2,36
300	4,81
400	7,03
500	7,93
600	8,7
650	9,1
800	9,8
900	10,22
1 000	10,3
1 227	10,51

Remarquons que le développement ci-dessus, donné pour B, ne correspond pas exactement aux résultats expérimentaux du NRC, mais provient d'une compilation des mesures de Kammerlingh-Onnes, Holborn-Otto, et de celles du NRC. Une importance prépondérante a été donnée à ces dernières.

Le deuxième coefficient peut également être obtenu à partir des valeurs de Michels. Ces mesures, les plus récentes et les plus précises que l'on ait jusqu'à 150°, sont fréquemment utilisées pour la détermination des constantes de forces intervenant dans les différents types de potentiels. Il n'y a pas de comparaison possible entre nos résultats et ceux de Michels, puisque nous utilisons ces derniers pour le calcul des densités de remplissage. Nous avons comparé plus loin les valeurs de B, tirées des points de mesure au-dessus de 300°, et les extrapolations admises par les expérimentateurs. Nous en avons rapproché les résultats ci-dessous donnés par la théorie. Ceci est surtout intéressant dans la zone de température extrapolée.

Comparons les valeurs obtenues précédemment avec celles calculées théoriquement, en admettant que les molécules sont des centres de forces dérivant d'un potentiel de caractère double, à la fois attractif et répulsif, fonction de la distance au centre de la molécule.

Divers types de potentiels utilisés (fig. 15)

Dans le cas de l'argon, gaz inerte, monoatomique, donc parfaitement sphérique, il n'y a pas lieu de tenir compte d'orientation préférentielle. Les potentiels sont parfaitement isotropes.

Potentiel des sphères rigides. — Ce potentiel serait parfaitement adapté dans le cas de molécules sphériques, et élastiques qui ne seraient le centre d'aucune force d'attraction. Il s'ensuit qu'en dehors du choc, les molécules n'ont aucune influence les unes sur les autres.

Le deuxième coefficient du viriel dans le cas de l'argon serait égal à :

$$60,9 \text{ cm}^3/\text{mol} [26], \text{ soit } 2,7 \times 10^{-3} \text{ amagat}^{-1}.$$

Cette représentation très simple de l'état moléculaire n'est intéressante qu'aux très hautes températures, lorsque les énergies de translation des molécules sont de beaucoup supérieures à celles provenant d'interactions moléculaires. Mais pour les basses températures, il est nécessaire de doter les potentiels d'une partie attractive qui tienne compte des actions à distance.

Si nous appelons r la distance séparant un point M du centre de la molécule, $\varphi(r)$ le potentiel en ce point et σ la distance minimum d'approche correspondant au potentiel nul, nous avons alors, pour les différents potentiels envisagés, le caractère commun suivant :

$$\int_{\sigma}^{\infty} \varphi(r) dr = \text{constante}.$$

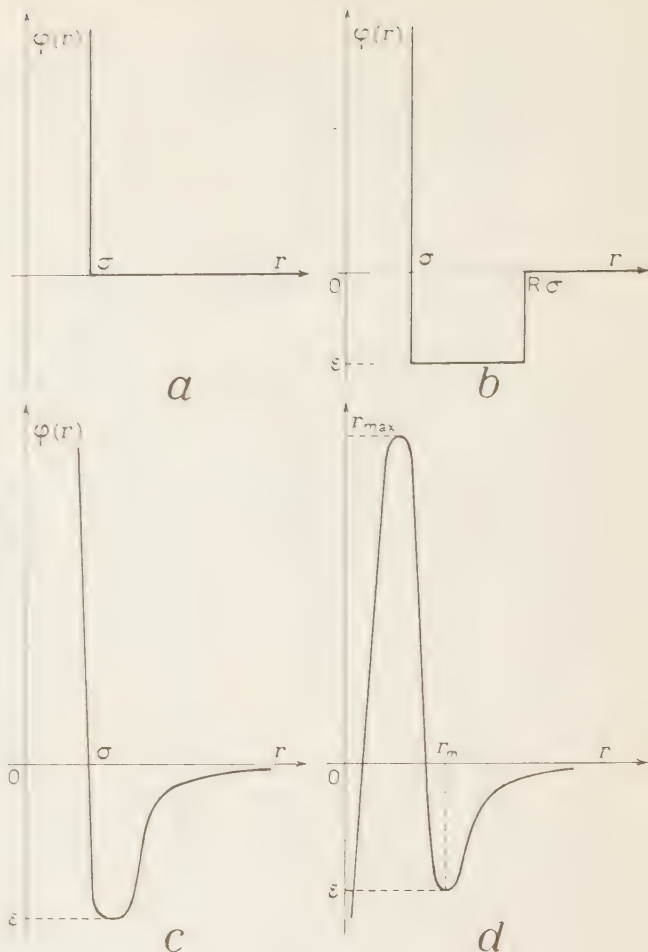


FIG. 15

- a) Potentiel des sphères rigides.
b) Potentiel « Square Well ».
c) Potentiel de Lennard-Jones.
d) Potentiel « exp-6 » de Buckingham.

Potentiel « Square Well » ou de Herzfeld. — Ceci est déjà une amélioration par rapport à la représentation dite des « sphères dures ». L'existence du puits de potentiel permet d'avoir une idée un peu plus précise des propriétés de la matière. Il est aisé de calculer les coefficients du viriel d'ordre supérieur dans ce cas. Cependant, on ne peut pas considérer que ce potentiel est conforme à la réalité. En effet, si l'on détermine les constantes de forces à partir des équations d'état, puis de la viscosité, on obtient des valeurs totalement différentes.

Dans le cas de l'argon, nous avons par exemple :

— à partir des équations d'état :

$$\varepsilon/k = 69,4^\circ \text{K}, \quad \sigma = 3,162 \text{ \AA}, \quad R = 1,85;$$

— à partir de la viscosité :

$$\varepsilon/k = 167^\circ \text{K}, \quad \sigma = 2,98 \text{ \AA}, \quad R = 1,96 [27].$$

On ne rencontre pas d'inconvénient de ce genre avec les deux types de potentiels suivants.

Potentiel de Lennard-Jones [28]. — Ce potentiel se présente sous la forme suivante :

$$\varphi(r) = 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

La puissance sixième représente fidèlement l'interaction dipôle induit-dipôle induit. La partie répulsive est représentée par le terme en r^{-12} .

Le deuxième et le troisième coefficient du viriel ont été calculés pour différentes températures et tabulés [29].

Nous avons déterminé la valeur de B dans le cas de l'argon à partir des valeurs réduites :

$$B(T) = b_0 B^*(T) \quad \text{et} \quad T = T^* \varepsilon/k.$$

Les résultats de Holborn et Otto permettent d'obtenir les constantes de forces suivantes :

$$\varepsilon/k = 122^\circ\text{K}, \quad b_0 = 49,58 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

A partir des valeurs de Michels, Wijker et Wijker, on a :

$$\varepsilon/k = 119,8^\circ\text{K}, \quad b_0 = 49,8 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Dans le tableau XV, nous avons porté les différentes valeurs de B correspondant aux constantes de forces utilisées (les valeurs de B^* pour $T^* = 11$ et 12 ont été calculées à partir des dérivées données dans les tables et peuvent être entachées d'une erreur plus importante [29]).

TABLEAU XV

T^*	B^*	$t^\circ\text{C}$	$B \times 10^4$ (Holborn)	$t^\circ\text{C}$	$B \times 10^4$ (M.W.W.)
3,5	0,01896	154	0,42	146	0,42
4	0,1154	215	2,55	206	2,56
5	0,24334	337	5,38	326	5,4
6	0,3229	459	7,14	446	7,19
7	0,3761	581	8,33	566	8,36
8	0,4134	703	9,14	586	9,2
9	0,4406	825	9,75	806	9,8
10	0,4609	947	10,18	925	10,23
11	0,4764	1 069	10,54	1 045	10,59
12	0,4885	1 191	10,80	1 165	10,85

L'ensemble des résultats a été porté sur la figure 16.

Potentiel modifié « 6-exp » de Buckingham. — Nous avons calculé B pour ce type de potentiel repré-

senté sur la figure 15d et défini par les fonctions :

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left[\frac{6}{\alpha} e^{\alpha(1 - \frac{r}{r_m})} - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right] \quad r \geq r_{\max},$$

$$\varphi(r) = \infty \quad r < r_{\max}.$$

Rice et Hirschfelder ont publié récemment des tables du deuxième coefficient pour différentes valeurs des constantes α et ε [30].

Ce potentiel dérive de celui de Buckingham et Corner qui fait intervenir les interactions dipôle induit-dipôle induit et dipôle induit-quadrupôle induit pour les attractions, et une forme exponentielle pour la répulsion. Les relations reliant les valeurs réduites de B au coefficient réel sont les suivantes :

$$B(T) = b_m B^*(\alpha, T^*),$$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon}, \quad b_m = \frac{2}{3} \pi N r_m^3.$$

Nous avons admis pour les différents paramètres les valeurs données par le tableau XVI.

TABLEAU XVI

α	$\left(\frac{r_m}{\sigma}\right)^3$	b_0	ε/k
13,5	1,4363	52,7	119
14	1,4228	51,23	123,2
15	1,3986	48,8	131,5

Les valeurs obtenues ont été reportées sur la figure 16. Nous y trouvons donc les valeurs théoriques dérivées des potentiels de Lennard-Jones et de Buckingham 6-exp, les valeurs expérimentales de Holborn et Otto, ainsi que celles de Schneider, Lupien et Whalley.

Diverses constatations s'imposent. Les potentiels théoriques se superposent dans des limites très étro-

TABLEAU XVII
Valeurs théoriques calculées

T^*	$\alpha = 13,5$			$\alpha = 15$		
	$t^\circ\text{C}$	B^*	$B \times 10^4$ (amagats ⁻¹)	$t^\circ\text{C}$	B^*	$B \times 10^4$ (amagats ⁻¹)
4	203	0,0766	2,59	253	0,1279	6,89
5	322	0,1621	5,47	384,5	0,2088	6,36
6	441	0,2147	7,25	516	0,2586	7,88
7	560	0,2495	8,42	647,5	0,2916	8,88
8	679	0,2730	9,24	779	0,3144	9,57
9	798	0,2909	9,82	910,5	0,3307	10,07
10	917	0,3036	10,25	1 042	0,3427	10,47

tes, inférieures à la dispersion des mesures expérimentales. Ces fonctions font intervenir des constantes de forces provenant soit des résultats expérimentaux de Holborn et Otto, soit de ceux de Michels. Comme il est possible de le constater dans le tableau XV, le choix de l'un ou l'autre groupe de paramètres moléculaires, n'entraîne pas d'écart important. Ils sont donc également satisfaisants. La préférence est généralement donnée aux mesures de Michels qui sont les plus récentes et les plus précises. Nous pouvons d'ailleurs remarquer sur la figure que la formule d'extrapolation de Holborn donne des valeurs surestimées pour B, contrairement à celle de Whalley, Lupien et Schneider qui concorde très bien jusqu'à 1 500 °K.

Nous avons placé sur la figure 16 les valeurs de B données par I. Amdur et A. Mason qui se sont efforcés de déterminer par le calcul les coefficients du viriel de 1 000 °K à 15 000 °K [31]. Ces auteurs ont admis pour les hautes températures un potentiel répulsif

$\varphi(r) = \varphi_0 e^{-\frac{r}{\sigma}}$ et pour les températures moyennes et basses, le potentiel de Buckingham modifié avec deux groupes de constantes :

— basses températures

$$\alpha = 14, \quad \varepsilon/k = 123,2, \quad r_m = 3,866;$$

— températures moyennes

$$\alpha = 12, \quad \varepsilon/k = 116, \quad r_m = 3,87.$$

Les valeurs données à 1 000, 1 500 et 2 000 °K ont été converties en unités amagat, ce qui donne :

$$\text{— à } 1\,000\text{ °K : } B = 8,57 \times 10^{-4} \text{ amagat}^{-1},$$

$$\text{— à } 1\,500\text{ °K : } B = 9,64 \times 10^{-4} \text{ amagat}^{-1},$$

$$\text{— à } 2\,000\text{ °K : } B = 10,26 \times 10^{-4} \text{ amagat}^{-1}.$$

Ces quantités représentent une moyenne entre les trois potentiels envisagés et se situent au-dessous des courbes théoriques de B. Il ne faut pas perdre de vue que le but d'Amdur et Mason était de calculer B aux très hautes températures. Ceci explique peut-être les écarts observés à 1 000 °K.

Nous avons également tracé les courbes représentatives de nos résultats expérimentaux afin de déterminer la correspondance existant entre les valeurs de B théorique et la limite vers laquelle tend le développement expérimental : $B + C\rho + D\rho^2$. Sur la figure 17 se trouvent les différentes isothermes et les valeurs de ce polynôme. Sur l'axe des ordonnées se trouvent de petits intervalles qui limitent les valeurs de B théoriques déterminables suivant les différents potentiels. Par exemple, à 400 °C, nous avons :

$$6,48 < B_{th} < 6,84 \times 10^{-4} \text{ amagat}^{-1}$$

A chaque point expérimental est associé une petit segment qui matérialise l'influence que peut avoir sur B une erreur de 10^{-3} sur le $\frac{PV}{RT}$. Il apparaît que

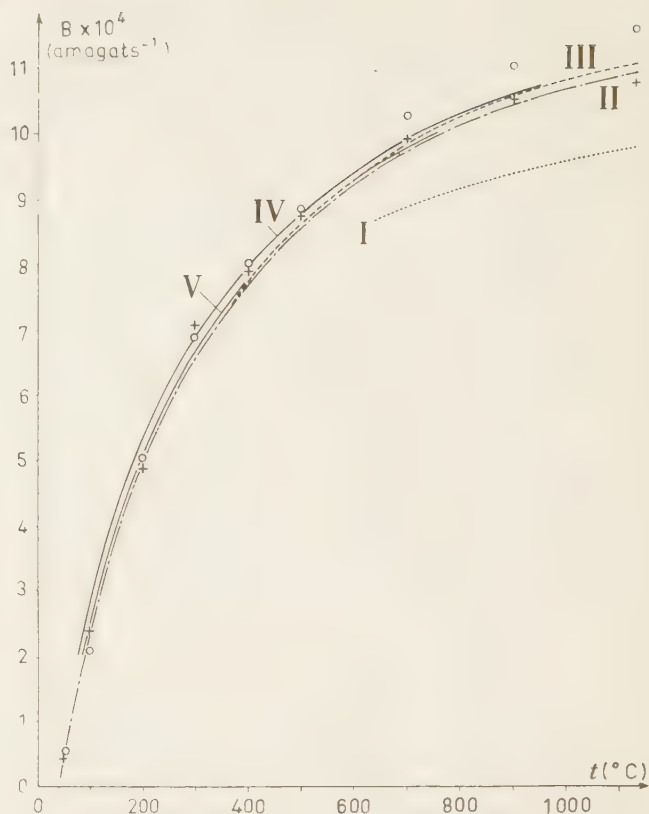


FIG. 16. — Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques du coefficient B pour différents potentiels, en fonction de la température.

O : Holborn et Otto, expérimentales (extrapolation au-dessus de 400°).

+ : Whalley, Lupien et Schneider, expérimentales (extrapolation au-dessus de 600°).

I : Amdur et Mason, théorique.

II : Lennard-Jones 6-12 (constantes Holborn et Otto), théorique.

III : Lennard-Jones 6-12 (constantes Michels, Wijker et Wijker), théorique.

nos points convergeraient pour $\rho = 0$ vers des valeurs de B un peu faibles. Cela provient peut-être d'une erreur systématique sur le PV. Cependant notre méthode n'étant pas adaptée aux faibles densités, la figure 17 n'est donnée qu'à titre de complément à notre étude, orientée principalement vers les coefficients supérieurs du viriel.

Coefficients du viriel d'ordre supérieur

Lorsque le calcul des valeurs réduites des troisième et quatrième coefficients a été fait, il est possible de contrôler la validité du potentiel utilisé, en examinant si les constantes de forces déterminées à l'aide du deuxième coefficient permettent une représentation correcte des interactions polymoléculaires. Nous avons donc comparé les résultats expérimentaux et les courbes théoriques pour différents potentiels comprenant des constantes de forces correspondantes.

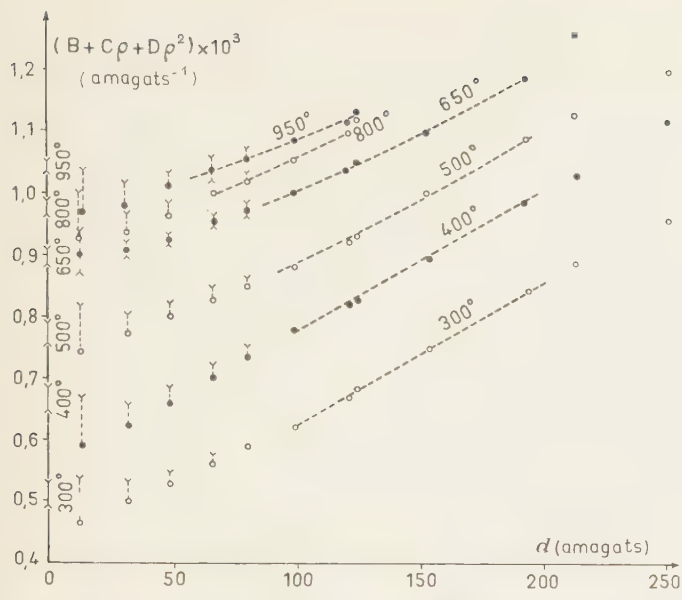


FIG. 17. — Variation de $\frac{PV}{RT} - 1$

en fonction de la densité pour différents isothermes.

Intervalles en traits pleins : valeur théorique de B (intervalles des valeurs correspondant aux différentes formes de potentiel).

Intervalles en traits pointillés : influence d'une erreur de 10^{-3} , pour $\frac{PV}{RT}$, sur la détermination de B quand ρ tend vers zéro.

Troisième coefficient

Les valeurs de C, du développement :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B \cdot \rho + C \cdot \rho^2 + D \cdot \rho^3 \dots$$

sont exprimées en amagat⁻².

Michels, Wijker et Wijker ont donné deux développements en série, l'un valable jusqu'à 50 amagats, l'autre jusqu'à 650 amagats. La température limite est 150 °C. Les deux valeurs expérimentales de C s'écartent l'une de l'autre au fur et à mesure que la température décroît. Les auteurs assurent que le développement en ρ^2 (qui donne les valeurs les plus élevées pour C) a été ajusté sur les résultats obtenus de 20 à 50 amagats. Il est possible qu'à 0° les interactions de 4 molécules apparaissent déjà pour ces densités. Le coefficient C du polynôme en ρ^2 serait donc beaucoup plus un terme résiduel qu'un coefficient du viriel, et cela expliquerait l'écart entre les deux valeurs données.

Nous avons porté sur la figure 18 les valeurs provenant des résultats de Holborn et Otto et celles du NRC. Dans ce dernier cas, Whalley, Lupien et Schneider définissent C pour le polynôme :

$$PV = A + BP + CP^2,$$

avec :

$$10^6 C = 2,191 - 2,97 \times 10^{-3} T + 1,76 \times 10^7 T^{-3}.$$

Ce développement provient de mesures effectuées jus-

qu'à 300°. Nous avons extrapolé cette formule jusqu'à 500°. L'examen de la figure montre qu'elle n'est effectivement utilisable que dans les limites où elle a été déterminée. Nous voyons en effet que le troisième coefficient deviendrait négatif au delà de 600°, ce qui ne peut être exact.

Nos valeurs expérimentales données dans le tableau XI figurent avec les valeurs théoriques calculées par les potentiels 6-12 et exp-6.

Les tableaux XVIII et XIX ont été établis à partir des valeurs réduites de C données par Hirschfelder, Curtiss et Bird pour le potentiel 6-12 [29].

TABLEAU XVIII

Constantes de forces issues des résultats de Michels

T*	t °C	C (cm ³ /mol) ²	C (amagats ⁻²)
4	206	810	$1,61 \times 10^{-6}$
5	326	781,5	1,56
6	446	763,1	1,52
7	566	748,2	1,49
8	695	734,6	1,46
9	805	721,7	1,44
10	925	709,5	1,41

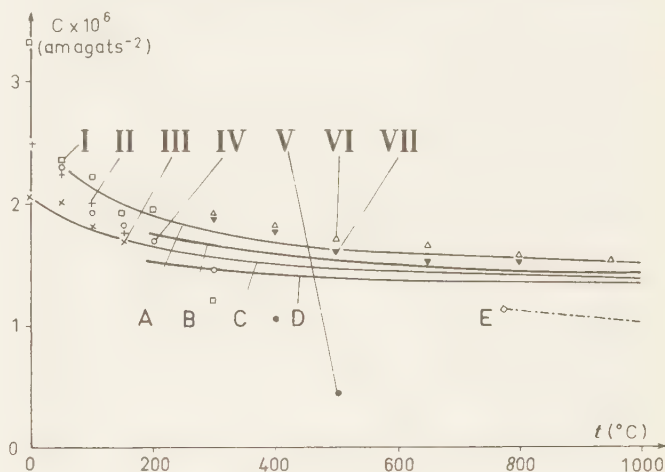


FIG. 18. — Valeurs du troisième coefficient du viriel en fonction de la température. Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques (sphères rigides : $C = 4,56 \times 10^{-6}$).

- I : Holborn, Schultze et Otto.
- II : Michels, Wijker et Wijker, développement en ρ^2 .
- III : Michels, Wijker et Wijker, développement en ρ^3 .
- IV : Schneider, Lupien et Whalley.
- V : Schneider, Lupien et Whalley (extrapolation).
- VI : points expérimentaux L.H.P., développement en ρ^2 .
- VII : points expérimentaux L.H.P., développement en ρ^3 .
- A : exp-6, $\alpha = 12$.
- B : exp-6, $\alpha = 13,5$.
- C : Lennard-Jones 6-12.
- D : exp-6, $\alpha = 15$.
- E : Amdur et Mason.

Il est possible de prendre les constantes de forces de Holborn et Otto :

$$\varepsilon/k = 122 \text{ °K}, \quad b_0 = 49,6 \text{ cm}^3/\text{mol},$$

ou celles de Michels, Wijker et Wijker :

$$\varepsilon/k = 119,8^\circ\text{K}, \quad b_0 = 49,8 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

TABLEAU XIX

Constantes de forces issues des résultats de Holborn

T*	t °C	C (cm ³ mol) ⁻²	C (amagats ⁻²)
4	215	803,5	1,6 × 10 ⁻⁶
5	337	775,2	1,54
6	459	757	1,51
7	581	742,2	1,48
8	703	729	1,45
9	725	716	1,42
10	947	704	1,40

Les résultats des calculs montrent que le choix des unes ou des autres n'apporte pas de différence sensible dans le calcul du troisième coefficient.

Pour ce qui est du potentiel exp-6 du Buckingham, nous avons la faculté de faire varier, en plus des constantes de forces rencontrées ci-dessus, le paramètre α qui caractérise la rigidité du choc entre molécules. Nous avons fait les calculs pour les trois groupes de valeurs ci-dessous :

$$\alpha = 12 : \varepsilon/k = 105^\circ\text{K}, \quad b_0 = 55,2 \text{ cm}^3/\text{mol},$$

$$\alpha = 13,5 : \varepsilon/k = 119^\circ\text{K}, \quad b_0 = 52,7 \text{ cm}^3/\text{mol},$$

$$\alpha = 15 : \varepsilon/k = 131,5^\circ\text{K}, \quad b_0 = 48,8 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

b_0 correspond à la distance d'approche minima pour un potentiel nul.

Nous avons calculé ε/k et b_0 , pour $\alpha = 12$, en admettant que les potentiels de Lennard-Jones et exp-6 donnent des valeurs de B parfaitement identiques. Il n'y a donc aucune différence sur B mais les potentiels peuvent se différencier sur les coefficients suivants. Dans les tableaux XX, XXI et XXII se trouvent les valeurs de C, calculées à partir des constantes précédentes et des quantités réduites C* qui ont été déterminées par Bergeon [17] pour le potentiel exp-6.

Sur le graphique groupant les valeurs de C, nous avons placé les valeurs de Amdur et Mason. Ces résultats, de même que ceux de B rencontrés précédemment, sont particulièrement intéressants pour les températures allant de 1 000 à 15 000 °K. T. Kihara a montré [32] qu'il est raisonnable de représenter le potentiel d'interaction par une loi répulsive $\varphi(r) = K/r^n$ où r est la distance séparant les molécules. Dans ces conditions, il est possible d'écrire :

$$C(T) = 0,5 b_0^2 \left(\log_a \gamma \frac{\varphi_0}{kT} \right)^6 [31].$$

Le coefficient 0,5 est une valeur moyenne en accord avec la rigidité de la répulsion représentée par le potentiel :

$$\varphi(r) = \varphi_0 e^{-\frac{r}{\sigma}}.$$

Dans le cas de l'argon $\varphi_0 = 3,23 \times 10^{-4} \text{ eV}$.

TABLEAU XX. — $\alpha = 12$

T*	t °C	C*	C × 10 ⁶ (amagats ⁻²)
3,333	77	0,3364	2,184
4	147	0,3133	2,033
5	252	0,2925	1,900
6,667	427	0,2711	1,76
10	777	0,2426	1,575

TABLEAU XXI. — $\alpha = 13,5$

T*	t °C	C*	C × 10 ⁶ (amagats ⁻²)
3,2	108	0,3352	1,853
4	203	0,3147	1,740
5,333	362	0,2972	1,643
8	679	0,2754	1,523
11,43	1087	0,2338	1,293

TABLEAU XXII. — $\alpha = 15$

T*	t °C	C*	C × 10 ⁶ (amagats ⁻²)
2,667	77,5	0,351	1,664
3,333	165	0,3286	1,558
4,444	311	0,313	1,484
6,667	603	0,298	1,413
8,889	896	0,2857	1,354

En appliquant ce mode de calcul, Amdur et Mason trouvent pour l'argon :

$$C = 580 (\text{cm}^3/\text{mol})^2, \text{ à } 727^\circ\text{C},$$

$$C = 490 (\text{cm}^3/\text{mol})^2, \text{ à } 1\,227^\circ\text{C},$$

ce qui fait : $1,16 \times 10^{-6}$ et $0,977 \times 10^{-6}$ amagats⁻¹.

En conclusion, nous voyons que nos valeurs expérimentales, qui ont été données pour des développements en ρ^2 et ρ^3 , se trouvent en moyenne au voisinage de la courbe théorique correspondant à $\alpha = 12$. L'accord est particulièrement satisfaisant aux températures élevées. Il est intéressant de constater que les premiers résultats expérimentaux au-dessus de 300° sont plus vraisemblables que les valeurs extrapolées des mesures antérieures aux nôtres. Les calculs d'Amdur et Mason donnent des résultats un peu faibles, ce qui est assez compréhensible, puisque nous nous trouvons à la limite de validité de leur méthode.

Quatrième coefficient

Nous ne possédons à l'heure actuelle que très peu de renseignements sur le quatrième coefficient du viriel. Les difficultés d'expression et de calcul, rencontrées pour la détermination du troisième coeffi-

cient, s'accroissent lorsqu'on désire passer au quatrième. Dans le cas des sphères rigides, il est connu que : $D = 0,2869 B^3$. Ceci nous a permis de trouver pour l'argon : $D = 5,66 \times 10^{-9}$ amagat $^{-3}$.

Les potentiels de Lennard-Jones et exp-6 conduisent à des équations complexes, si bien que le quatrième coefficient n'a pas été calculé. Nous ne possédons actuellement que les valeurs théoriques déterminées pour le potentiel de Herzfeld. Bergeon a obtenu la valeur réduite D^* , donnée dans le tableau XXIII, en faisant certaines conventions que nous rappelons. La correspondance entre les constantes de forces Lennard-Jones et Herzfeld est :

$$\frac{\sigma_{II}}{\sigma_{LJ}} = 0,909, \quad \frac{b_{0H}}{b_{0LJ}} = 0,752, \quad \frac{\epsilon_H}{\epsilon_{LJ}} = 0,664.$$

Ceci est différent de ce que Bird, Spotz et Hirschfelder avaient adopté [33] :

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_{LJ}} = 1, \quad \frac{\epsilon_H}{\epsilon_{LJ}} = 0,56.$$

Il apparaît que les rapports des constantes de Bergeon assurent un meilleur accord simultané sur B et C. Nous avons pour l'argon : $b_{0LJ} = 49,8$ cm 3 /mol, $\epsilon/k_{LJ} = 120$ °K, ce qui nous conduit à :

$$\epsilon/k_H = 79,7 \text{ °K et } b_{0H} = 37,45 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

TABLEAU XXIII

T*	t °K	D*	$D \times 10^{-3}$ (cm 3 /mol) 3	$D \times 10^9$ (amagats $^{-3}$)
20,50	1034	0,2964	15,57	1,39
10,49	836	0,2741	14,37	1,28
7,15	570	0,2318	12,17	1,08
5,48	437	0,1852	9,73	0,81
4,48	357	0,1498	7,87	0,7

Sur la figure 19 sont placés nos points expérimentaux tels qu'ils sont définis dans le tableau XI.

Nous y plaçons les points de Michels, Wijker et Wijker, extraits des polynômes en ρ^6 . Nous avons trouvé dans les tables de propriétés thermodynamiques des gaz des valeurs calculées par le National Bureau of Standards, probablement en relation avec le potentiel 6-12.

Amdur et Mason ont déterminé D avec le potentiel exponentiel de la même manière que précédemment :

$$D = 0,29 b_0^3 \left(\log_n \gamma \frac{\varphi_0}{kT} \right)^9.$$

Nos valeurs expérimentales sont de l'ordre de grandeur des valeurs calculées par Amdur et Mason qui négligent les forces attractives, considérant que les molécules possèdent une grande énergie.

Les résultats obtenus à partir des travaux de Bergeon coïncident assez bien avec les nôtres. Bien que

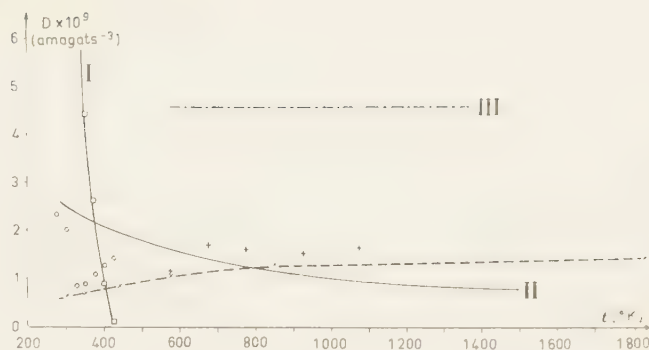


FIG. 19. — Quatrième coefficient du viriel. Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques de ce coefficient en fonction de la température.

O : points expérimentaux Michels, Wijker et Wijker.
+ : points expérimentaux L.H.P., développement en ρ^3 .
× : points calculés, potentiel de Herzfeld.
I : National Bureau of Standards.
II : Amdur et Mason.
III : sphères rigides.

le potentiel Square Well utilisé par cet auteur ne permette pas une représentation fidèle des interactions moléculaires, il présente sur les potentiels de Lennard-Jones et exp-6 l'avantage d'avoir permis la seule comparaison possible entre la théorie et l'expérience.

B. — ESSAI DE DÉTERMINATION EMPIRIQUE DES COEFFICIENTS DU VIRIEL D'ORDRE SUPÉRIEUR

Les résultats expérimentaux, comme nous l'avons vu, sont difficiles à obtenir avec une précision suffisante pour permettre le calcul exact des coefficients supérieurs, particulièrement aux températures élevées. La théorie, par ailleurs, nous a amenés à envisager différents types de potentiels qui fournissent de bonnes valeurs de PV, à basse pression, s'ils sont assez complexes. Mais il devient alors impossible de résoudre les équations qui fourniraient les coefficients d'ordre supérieur. Nous ne connaissons ceux-ci que pour des formes de potentiels très simples, telles que les sphères rigides, et à la limite le potentiel de Herzfeld.

Dans le cas de l'argon, nous aboutissons par les sphères rigides aux coefficients suivants :

$$\begin{aligned} B &= 27 \times 10^{-4} \text{ amagat}^{-1}, \\ C &= 4,56 \times 10^{-6} \text{ amagat}^{-2}, \\ D &= 5,66 \times 10^{-9} \text{ amagat}^{-3}, \\ E &= 6,12 \times 10^{-12} \text{ amagat}^{-4}. \end{aligned}$$

Ces valeurs très approximatives, trop élevées, sont cependant de l'ordre de grandeur des quantités expérimentales mesurées. L'écart qui existe provient en fait de ce que les sphères rigides ne représentent que les chocs élastiques. Il n'est pas tenu compte des attractions entre molécules.

Nous avons vu précédemment qu'aux hautes températures Amdur et Mason ne tiennent pas compte

Dans le cas du potentiel 6-12, lorsque $\frac{m}{4} g^2 \frac{b^2}{\sigma^2}$ devient supérieur à 2,4624 ϵ , la fonction $\varphi(\text{eff})$ est monotone, et les molécules se comportent sensiblement comme des sphères rigides.

Pour $\frac{m}{4} g^2 \frac{b^2}{\sigma^2}$ inférieur à 2,4624, $\varphi(\text{eff})$ présente un minimum et un maximum, et il y a possibilité de formation de dimères de rotation stables si $\varphi(\text{eff})$ est négatif, et métastables si $\varphi(\text{eff})$ est positif.

Dans une étude sur la variation des coefficients de transport avec la pression, Hirschfelder et Stogryn [34] ont montré que l'on peut partager le deuxième coefficient du viriel en trois fractions, B_f pour les molécules libres (free), B_m pour les associations métastables et B_b pour les liaisons stables (bound).

$$B(T) = B_f(T) + B_m(T) + B_b(T) \text{ (fig. 22).}$$

Dans le cas du potentiel 6-12, nous avons les valeurs de $r_m = f(g, b)$ [35]. Nous avons tracé les courbes de distance minima d'approche, pour différentes vitesses relatives, en fonction du paramètre de choc b (fig. 23). Nous voyons que la vitesse relative critique est définie par :

$$g^{*2} = 0,8 \text{ soit } g^2 = g^{*2} \times \frac{4\epsilon}{m}.$$

Pour l'ensemble de nos mesures, nous nous trouvons assez loin de cette valeur critique. En effet, en admettant la loi de répartition des vitesses de Maxwell, la vitesse moyenne relative est égale à $(16 kT/m\pi)^{1/2}$ (cette valeur est d'ailleurs très voisine de celle de Clausius). Nous pouvons calculer la va-

leur réduite de la vitesse relative pour l'argon où $\epsilon/k = 120^\circ\text{K}$. Nous trouvons ainsi les valeurs données dans le tableau XXIV.

TABLEAU XXIV

$t^\circ\text{C}$	300	400	500	650	800	950
g^{*2}	6,09	7,14	8,2	9,8	11,4	13

La vitesse réduite $(0,8)^{1/2}$ est celle au-delà de laquelle il n'y a pas de dimère. Dans le cas de nos mesures, bien que nous soyons très au-dessus de la valeur critique, il y a des atomes d'argon de faible énergie cinétique susceptibles de se consteller, mais ils sont en très petite quantité.

Hirschfelder et Stogryn montrent que l'on peut calculer la fraction molaire de dimères, si on connaît les constantes de forces et les valeurs réduites B_m , B_b et B_f relatives aux fractions de $B^*(T)$ des molécules métastables, liées et libres. Ces tables ont été établies [34] et les fractions molaires approchées des dimères sont données par les formules :

pour les liaisons stables :

$$X_{2b} = -b_0 B_b^* \frac{n}{V} \frac{\gamma_1^2}{\gamma_{2b}};$$

pour les liaisons métastables :

$$X_{2m} = -b_0 B_m^* \frac{n}{V} \frac{\gamma_1^2}{\gamma_{2m}}.$$

Nous avons calculé X_{2b} et X_{2m} pour l'argon à 500 $^\circ\text{C}$ et 40, 60 et 80 amagats, en prenant γ_{2b} et γ_{2m} égaux à 1 et γ_1 égal au coefficient d'activité global de l'argon dans les conditions envisagées.

TABLEAU XXV

Densité (amagats)	γ_1	X_{2b}	X_{2m}	X_{2f}
40	1,033	0,0074	0,0016	0,9900
60	1,053	0,0115	0,0040	0,9845
80	1,074	0,0160	0,0055	0,9785

$$\left. \begin{array}{l} B_b^* = -0,075 \\ B_m^* = -0,025 \end{array} \right\} \text{ à } 500^\circ\text{C}.$$

Ces calculs montrent que les molécules libres qui ne peuvent former de dimères demeurent quantitativement prépondérantes. Elles se conduisent en fait presque comme des sphères rigides. Leurs énergies cinétiques sont environ dix fois supérieures aux énergies d'interaction. Il nous a semblé que, pour le calcul des coefficients du viriel d'ordre supérieur, une solution intermédiaire consisterait à appliquer les relations des sphères dures aux valeurs de B_f des molécules libres.

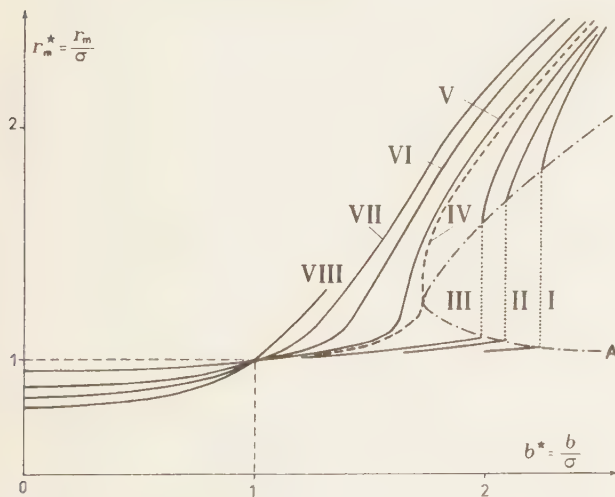


FIG. 23. — Variation de la distance minimum d'approche r_m en fonction du paramètre de choc b pour les différentes valeurs de la vitesse relative réduite g^* .

- | | |
|----------------------|----------------------|
| I : $\sqrt{0,2}$; | V : 1; |
| II : $\sqrt{0,3}$; | VI : $\sqrt{2}$; |
| III : $\sqrt{0,4}$; | VII : $\sqrt{5}$; |
| IV : $\sqrt{0,8}$; | VIII : $\sqrt{50}$. |

Dans ces conditions :

$$C = \frac{5}{8} B_f^2, \quad D = 0,2869 B_f^3 \text{ et } E = (0,115 \pm 0,005) B_f^4.$$

Nous avons calculé ces coefficients à partir des valeurs de B_f données par Hirschfelder et Stogryn pour le potentiel 6-12 et pour le potentiel de Herzfeld. Les constantes de forces adoptées sont, dans ce cas :

$$R = 1,85, \quad \frac{\epsilon}{k} = 69,4 \text{ et } b_0 = 39,83 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Dans le tableau XXVI se trouvent les valeurs de B_f (en amagats⁻¹), pour les potentiels 6-12 et Square Well.

TABLEAU XXVI

$t^\circ \text{C}$	Potentiel 6-12		Potentiel Square Well	
	B^*	$10^4 \cdot B_f$ (amagats ⁻¹)	B^*	$10^4 \cdot B_f$ (amagats ⁻¹)
300	0,380	8,45	0,739	13,17
400	0,420	9,33	0,762	13,58
500	0,446	9,92	0,782	13,93
650	0,476	10,58	0,806	14,36
800	0,495	11,01	0,824	14,7
950	0,511	11,36	0,836	14,9

Dans le tableau XXVII sont portés les coefficients supérieurs correspondant aux potentiels de Lennard-Jones et Square Well, en application des formules ci-dessus.

Ces valeurs portées sur les figures 24, 25 et 26 montrent qu'il est possible d'obtenir des coefficients élevés, bien meilleurs que ceux fournis par le potentiel des sphères dures.

A basses températures, ces coefficients sont évalués par défaut car nous ne tenons pas compte des rencontres possibles entre dimères et monomères. Nos calculs ne s'intéressent qu'à une certaine fraction de l'état moléculaire qui est celle des sphères libres. Ces résultats sont surtout intéressants aux hautes températures, c'est-à-dire lorsque les dimères de rotation ont la plus faible probabilité d'existence.

Cette façon de procéder très sommaire permet d'ob-

tenir des valeurs approchées, actuellement inaccessibles par la théorie et l'expérience, et qui ne peuvent être déterminées que par d'autres méthodes également simplifiées, telles que celle décrite par Amdur et Mason.

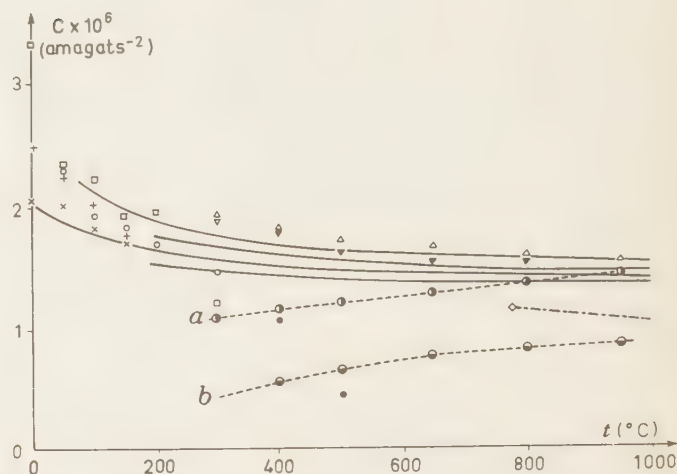


FIG. 24. — Troisième coefficient du viriel. Comparaison avec les valeurs calculées à partir des molécules libres et les résultats expérimentaux (cf. fig. 18) : $C = \frac{5}{8} B_f^2$ (pour les sphères rigides, $C = 4,56 \times 10^{-6}$).

a : potentiel Square Well.
b : potentiel de Lennard-Jones.

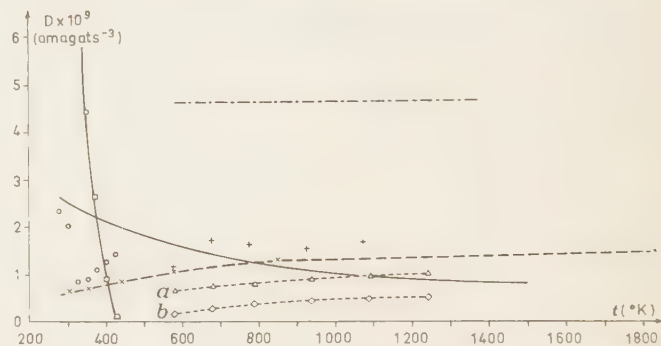


FIG. 25. — Quatrième coefficient du viriel. Comparaison avec les valeurs calculées à partir des molécules libres et les résultats expérimentaux (cf. fig. 19) : $D = 0,2869 B_f^3$.

a : potentiel Square Well.
b : potentiel de Lennard-Jones.

TABLEAU XXVII

$t^\circ \text{C}$	$C \times 10^6$ LJ	$C \times 10^6$ SW	$D \times 10^9$ LJ	$D \times 10^9$ SW	$E \times 10^{12}$ LJ	$E \times 10^{12}$ SW
300	0,446	1,06	0,173	0,64	0,059	0,33
400	0,544	1,14	0,233	0,72	0,087	0,38
500	0,615	1,20	0,280	0,78	0,111	0,42
650	0,705	1,28	0,341	0,84	0,144	0,47
800	0,758	1,33	0,383	0,91	0,169	0,52
950	0,806	1,4	0,421	0,96	0,165	0,57

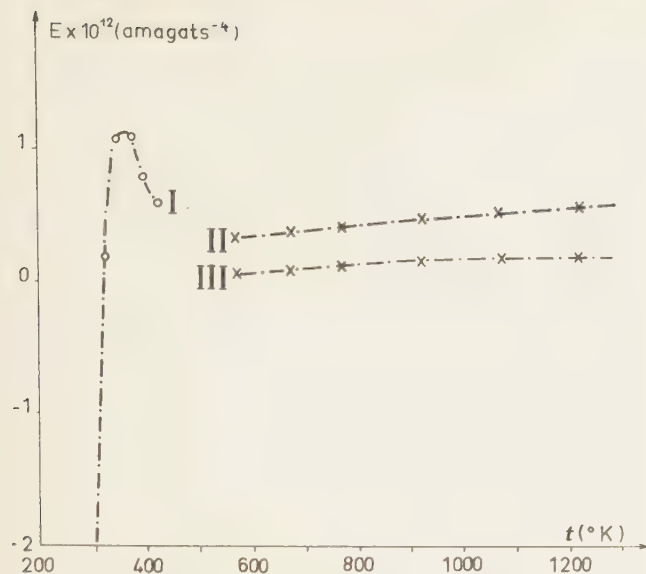


FIG. 26. — Cinquième coefficient du viriel. Comparaison avec les valeurs calculées à partir des molécules libres et les résultats expérimentaux.

$E = 0,115 B_1^4$ (pour les sphères rigides, $E = 6,12 \times 10^{-12}$).

I. Points expérimentaux de Michels, Wijker et Wijker.

II. Potentiel Square Well.

III. Potentiel de Lennard-Jones.

CONCLUSION

Dans la discussion qui a suivi l'exposé de nos résultats expérimentaux sur l'argon, nous n'avons pas fait toutes les comparaisons possibles avec les renseignements fournis par la théorie. Nous nous en sommes abstenu car, bien souvent nous n'aurions obtenu aucun élément nouveau particulièrement intéressant qui ne soit déjà contenu dans les différentes formes de potentiel analysées. Par exemple, nous savons que le potentiel de Buckingham-Corner est le mieux défini dans le cas des molécules sphériques. Mais, bien qu'il fasse intervenir des attractions en r^{-6} et r^{-8} , il n'apporte, dans notre domaine de mesure, aucune lumière supplémentaire par rapport au potentiel exp-6, car le deuxième coefficient du viriel ne permet pas d'estimer l'importance relative des termes en r^{-6} et r^{-8} [36].

Dans le même ordre d'idées, signalons qu'Epstein et Hilbert [37] ont calculé le deuxième coefficient pour un potentiel 6-9 de Lennard-Jones, et que Kihara [38] en a déterminé le troisième coefficient. Par ailleurs, Corner a montré que, pour le potentiel de Lennard-Jones, la puissance de répulsion la plus convenable est 12,3 dans le cas de l'argon. C'est pourquoi nous avons préféré le potentiel 6-12 au potentiel 6-9, comme base de comparaison.

La figure 27 met en évidence que les potentiels obtenus par les propriétés cristallines, la viscosité, les équations d'état ou la théorie pure, sont assez peu différents.

Nos travaux sur l'argon et ceux effectués sur l'azote en collaboration avec J. Saurel ont montré que la détermination des caractéristiques du potentiel le mieux adapté pour représenter les interactions moléculaires ne pourra se faire, dans le domaine des équations d'état, que si nous augmentons largement l'espace de mesures actuel.

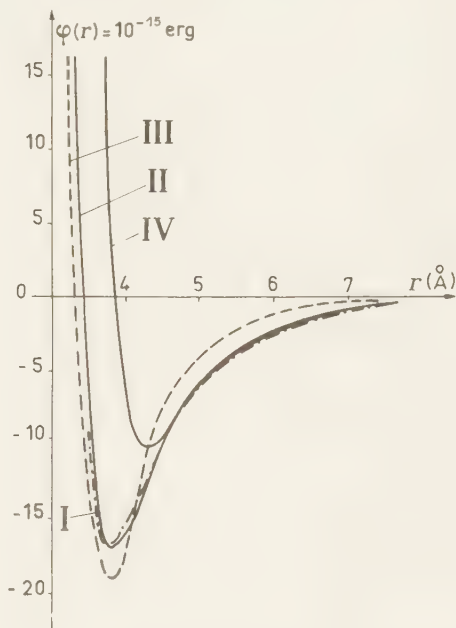


FIG. 27. — Courbes de potentiel d'interactions d'atomes d'argon [39].

La courbe I représente $\phi(r)$ obtenu à partir de la viscosité, pour le potentiel 6-12 [39].

La courbe II est relative au potentiel exp-6 dans le domaine des équations d'état.

La courbe III a été établie par O.K. Rice à partir de mesures sur le cristal [40].

La courbe IV est le potentiel calculé par Kuminune en additionnant une énergie de valence, importante à courte distance, et une énergie sensible à longue distance en r^{-6} [41].

Le souci continu de la précision donne à penser que deux voies également fructueuses peuvent être suivies : l'une vers les températures élevées avec des pressions aisément réalisables, l'autre vers les hautes pressions pour des températures modérées.

Ceci permettrait de résoudre le problème posé par la multiplicité des potentiels par l'intermédiaire, soit du deuxième coefficient dans le premier cas, soit des coefficients du viriel d'ordre supérieur dans le second.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] KAMMERLINGH, ONNES et CROMMELIN. — Communication du Leiden Lab., 1910, 118b.
- [2] HOLBORN L. et OTTO. — *Z. Phys.*, 1924, **23**, 77; 1924, **30**, 320; 1925, **33**, 1.
HOLBORN L. et SCHULTZE. — *Ann. Phys.*, 1915, **47**, 1089.
- [3] MICHELS, WIJCKER Hub. et WIJCKER H. K. — *Physica*, 1949, **15**, 627.
- [4] WHALLEY, LUPIEN et SCHNEIDER. — *Canad. J. Chem.*, 1953, 31.
- [5] BURNETT. — *J. Appl. Mech.*, 1936, 3 A 137, A 140.
- [6] MICHELS, LEVELT et GRAAFF. — *Physica*, 1958, **24**, 659.
- [7] KUMINUNE. — *Progress of Theor. Phys. Japan*, 1950, **5**, 412.
- [8] MARGENAU H. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1000.
- [9] LECOCQ, SAUREL, VODAR et JOINT. — Conference on Thermodynamic and Transport Properties of Fluids, 1957.
- [10] SAUREL J. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1958, **9**, 21.
- [11] Résine éthoxyline Araldite, Saint-Gobain.
- [12] VERETCHAGINE L. F. et KALASHNIKOV I. A. — *Journ. Techn. de Phys.*, 1955, T. XXI.
- [13] TACVORIAN. — *L'Industrie CERAM*, 1957, 486, 139.
- [14] BIRCH F. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1943, **54**, 263.
- [15] BENNETT C. O. — A paraître.
- [16] GALPERRIN, SAUREL, LECOCQ et VODAR. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 492.
- [17] BERGEON R. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1958, **9**, 171.
- [18] WATSON W. — *J. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 810.
- [19] SCHNEIDER et DUFFIE. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 751.
- [20] BARRER. — *Diffusion in and through Solids*, Camb. Univ. Press, 1951.
- [21] T'SAI et HOGNESS. — *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 2595.
- [22] PANETH et PETERS. — *Z. Phys. Chem.*, 1928, **1 B**, 253.
- [23] BAXTER et STARKWEATHER. — *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 1929, **15**, 441.
- [24] Tables de propriétés thermiques des gaz, circulaire n° 564 du National Bureau of Standards.
- [25] VERNOTTE. — N° 271 des Publications scientifiques et techniques du ministère de l'Air.
- [26] HIRSCHFELDER, CURTISS et BIRD. — *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (M. T. G. L.) Sons, New York, p. 5.
- [27] M.T.G.L., p. 209.
- [28] LENNARD-JONES J. E. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1924, **A 106**, 463.
- [29] M.T.G.L., p. 1114.
- [30] RICE W. E. et HIRSCHFELDER J. O. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 187.
- [31] AMDUR J. et MASON E. A. — *Phys. of Fluids*, 1958, **1**, 370.
- [32] KIHARA T. — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 831.
- [33] BIRD R. B., SPOTZ E. L. et HIRSCHFELDER J. O. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1395.
- [34] STOGRYN D. E. et HIRSCHFELDER J. O. — Univ. Wisconsin, Report O.N.R., nov. 1958.
- [35] M.T.G.L., p. 1132.
- [36] M.T.G.L., p. 204.
- [37] EPSTEIN et HILBERT. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 752.
- [38] KIHARA. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1951, **6**, 184.
- [39] M.T.G.L., p. 1074.
- [40] MASON et RICE. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**.
- [41] KUMINUNE. — *Progress of Theoretical Physics*, 1950, **5**, 412

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**Cinétique de réactions d'échange
entre isotopes**

Vu et approuvé :

Paris, le 24 novembre 1959

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
J. PERES

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS
JEAN SARRAILH

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 191 — 1960

